MANUALUL INGINERULUI CHIMIST

V

EDITURA TEHNICĂ

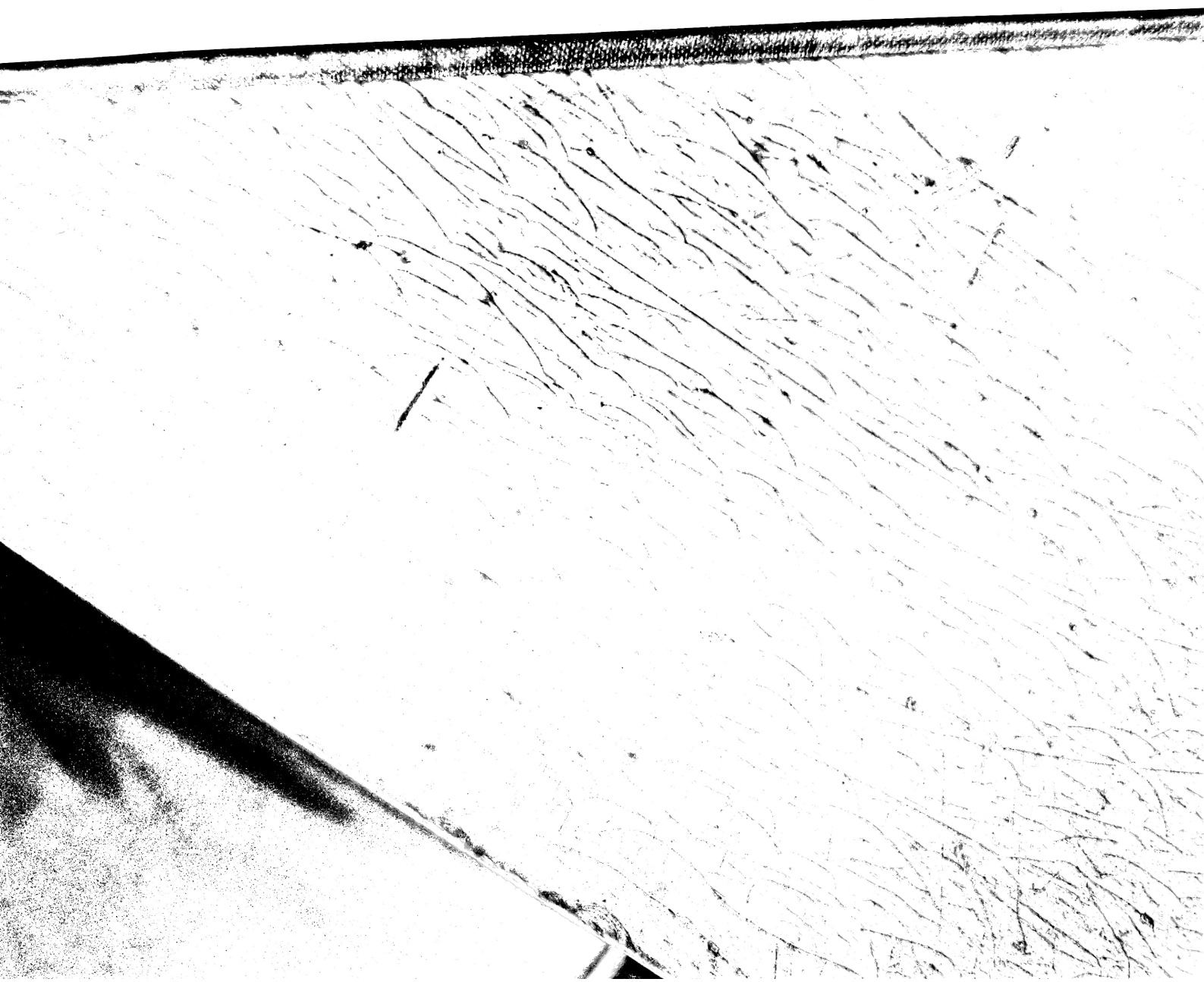
MANUALUL INGINERULUI CHIMIST

V

COMBUSTIA, COMBUSTIBILII ŞI CHIMIZAREA LOR

Scanned with OKEN Scanner

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREŞTI 1957



Scanned with OKEN Scanner

COLECTIVUL DE ELABORARE

I. COMBUSTIA
Prof. Dr. Ing. I. BLUM

II. COMBUSTIBILII SOLIZI
Prof. Dr. Ing. I. BLUM

III. COMBUSTIBILII LICHIZI
Dr. Ing. C. N. DEBIE
Laureat al Premiului de Stat

IV. COMBUSTIBILII GAZOŞI

Combustibilii gazoşi naturali
Ing. MIRCEA CONSTANTINESCU
şi Ing. A. STAN

Combustibilii gazoşi artificiali
Prof. Dr. Ing. I. BLUM

V. PRELUCRAREA GUDROANELOR
Ing. AL. ALTENLIU

Coordonator: Ing. EDITH BERAL

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA III-a

COMBUSTIA, COMBUSTIBILII ŞI CHIMIZAREA LOR

VOLUMUL V

Prefaţă

I. Combustia

II. Combustibilii solizi

III. Combustibilii lichizi

IV. Combustibilii gazoşi

V. Prelucrarea gudroanelor

VOLUMUL VI

Chimizarea lemnului

Metanul ca materie primă în industria chimică

Index alfabetic

Scanned with OKEN Scanner

TABLA DE MATERII

I. COMBUSTIA	Pag.
Generalităţi	11
Puterea calorifică	12
a) Metode de calcul al puterii calorifice	12
b) Metode directe de determinare a puterii calorifice	15
Bilanţul material al combustiei	23
a) Combustia completă a combustibililor solizi şi lichizi	23
b) Combustia completă a combustibililor gazoşi ..	29
c) Combustia incompletă ..	32
d) Triunghiul lui Ostwald..	35
Bilanţul termic al combustiei	40
a) Temperatura de ardere..	43
b) Calculul pierderilor de căldură. Randamentul combustiei	48
c) Diagrama *It*	49
d) Efectuarea calculelor termotehnice cu ajutorul diagramelor	51
Comportarea la ardere a combustibililor	61
a) Arderea gazelor	62
b) Arderea combustibililor lichizi	70
c) Arderea combustibililor solizi	72
d) Arderea cărbunelui pulverizat	75
Construcţii de focare	79
a) Clasificarea focarelor ..	80
b) Descrierea focarelor ..	81
Bibliografie	87

II. COMBUSTIBILII SOLIZI	Pag.
Constituţia cărbunilor	89
Structura chimică şi chimismul de formare a mineralelor combustibile	89
a) Materia primă de geneză	89
b) Incarbonizarea. Geneza şi structura cărbunilor fosili	90
c) Aspectul geologic al genezei cărbunilor fosili	98
Clasificarea cărbunilor fosili	99
a) Clasificarea din punctul de vedere al materiei prime	99
b) Clasificarea din punctul de vedere al însuşirilor fizico-chimice	100
c) Sistemul internaţional de clasificare pentru huile şi antraciţi	103
d) Sistem de clasificare pentru scopuri comerciale	109
Compoziţia cărbunilor şi analiza lor	110
a) Compoziţia cărbunilor ..	110
b) Analiza cărbunilor fosili	120
Procese tehnologice aplicate cărbunilor fosili	131
Depozitarea cărbunilor	131
Prepararea mecanică a cărbunilor	134
a) Generalităţi	135
b) Clasarea cărbunilor	138
c) Sfărîmarea cărbunilor (concasarea)	139
d) Metodele de epurare	140
e) Finisarea cărbunilor	144

Scanned with OKEN Scanner

	Pag.
Deshidratarea (ameliorarea) ligniţilor	147
a) Generalităţi	147
b) Tehnica deshidratării, după procesul Fleissner	147
Brichetarea cărbunilor	151
a) Generalităţi	151
b) Brichetarea fără liant	152
c) Brichetarea cu liant	165
Semicarbonizarea cărbunilor	172
a) Generalităţi	172
b) Procesul de pirogenare	173
c) Tehnica semicarbonizării	186
d) Tratamentul semicocsului	193
e) Semicocsificarea rapidă	196
f) O staţiune de semicarbonizare	197
Cocsificarea cărbunilor	200
a) Generalităţi	200
b) Procesul pirochimic de cocsificare	201
c) Controlul calităţii cărbunelui şi cocsului	205
d) Tehnica cocsificării	220
Instalaţii pentru recuperarea subproduselor	250
Coloanele montate şi bariletul	250
Conducta de gaz de la barilet la răcitoarele primare şi separatorul hidraulic de pe conductă	253
Instalaţia de decantare a gudronului	254
Răcitoarele primare	256
Oalele de scurgere sau închiderile hidraulice	261
Transportul gazului	262
Degudronatoarele	268
Absorbţia şi recuperarea amoniacului	266
a) Secţia de fabricare a apei amoniacale concentrate	267
b) Secţia de fabricare a sulfatului de amoniu	277
Instalaţia de extragere a bazelor piridinice din soluţia mamă a saturatorului	290
Secţia de debenzolare a gazului şi de recuperare a benzenului	292
a) Debenzolarea prin spălarea gazului cu ulei	294
b) Debenzolarea gazului de cocserie prin adsorbţie cu cărbune activ	308
c) Debenzolarea prin răcirea gazului la temperaturi joase	309
Îndepărtarea naftalinei din gaz	310
Îndepărtarea cianului din gaz	311
Desulfurarea gazelor	311
a) Desulfurarea uscată	313
b) Desulfurarea umedă	317
c) Epurarea gazului cu recuperare de sulf elementar sau compuşi cu sulf	320
Gazul de cocserie	325
Bibliografie	332

III. COMBUSTIBILII LICHIZI

Generalităţi	335
Combustibili lichizi naturali	336
Combustibili lichizi de sinteză	337
a) Sinteze din hidrocarburi grele	338
b) Sinteze din hidrocarburi uşoare	338
c) Sinteze din hidrocarburi echivalente	338
d) Sinteze din elemente	339
e) Sinteze din alcooli	339
Proprietăţile specifice şi metodele curente de analiză	339
Dispozitive de ardere	339
Criterii generale de apreciere a combustibililor lichizi	341
a) Starea fizică a combustibilului	341
b) Condiţiile de vaporizare	341
c) Condiţiile de ardere şi efectul termic	341
d) Acţiunea asupra materialului de construcţie al dispozitivelor	342
Proprietăţile particulare ale combustibililor lichizi şi metodele de determinare	343

Scanned with OKEN Scanner

	Pag.
a) Combustibili uşori pentru motoare cu explozie	343
b) Petroluri pentru motoare cu explozie. Carburanţi grei	376
c) Combustibili pentru motoare cu ardere lentă	378
d) Combustibili pentru turboreactoare	405
e) Combustibili pentru arzătoare cu fitil	409
f) Combustibili pentru focare	412
Constituenţii şi prepararea combustibililor lichizi	416
Combustibili lichizi naturali..	416
Materia primă. Rocile bituminoase. Ţiţeiul	416
a) Compoziţia ţiţeiului	417
b) Proprietăţile fizice şi chimice ale ţiţeiului şi ale fracţiunilor lui	437
c) Caracterizarea şi clasificarea ţiţeiurilor	500
Procedee de fabricare a combustibililor lichizi naturali	507
a) Desbenzinarea gazelor de sondă	508
b) Distilarea ţiţeiului	513
c) Rafinarea distilatelor ..	522
Combustibili lichizi din sinteză elementară	525
Hidrogenarea directă a cărbunilor fosili	525
Sinteza benzinei din gaz de generator (Fischer-Tropsch) ..	528
Combustibili lichizi prin descompunere termică a fracţiunilor grele din ţiţei. Micşorarea moleculei. Cracarea	530
Procedee de cracare termică	533
Procedee de cracare catalitică	537
Combustibili lichizi din gaze de rafinărie	542
Amestecuri. Compunerea combustibililor lichizi	546
Bibliografie	547

IV. COMBUSTIBILII GAZOŞI	Pag.
Consideraţii generale	549
Gaze naturale	551
Clasificarea gazelor naturale	551
Caracteristicile fizice, chimice şi termodinamice ale gazului metan	552
a) Caracteristicile fizico-chimice	552
b) Caracteristicile termodinamice	554
Calculul conductelor de gaz metan	561
Măsurarea debitului de gaz	562
a) Măsurarea volumului cu contoare volumetrice	563
b) Calcularea volumului din datele de curgere	565
Arderea gazului metan	574
a) Date tehnice privitoare la gazul metan	574
b) Aerul necesar pentru ardere şi produsele de ardere ale metanului	574
c) Temperatura de ardere a metanului	578
d) Controlul arderii	582
e) Arderea gazului metan în focare industriale	582
Gaze combustibile comprimate şi gaze lichefiate în butelii	584
a) Gazul metan	585
b) Propanul şi butanul	585
c) Acetilena	591
Gaze combustibile artificiale obţinute din cărbuni	592
Clasificarea gazelor combustibile artificiale	592
Gazificarea cărbunilor	592
a) Reacţii fundamentale ..	592
b) Comparaţie între diversele procese de gazificare	615
c) Productivitatea gazogenelor	616
d) Calculul gazogenelor ..	617
e) Combustibilii întrebuinţaţi în gazificare	618

Scanned with OKEN Scanner

	Pag.
Construcţia gazogenelor ..	624
a) Clasificarea gazogenelor	624
b) Elementele constitutive ale gazogenului cu grătar rotativ.	629
c) Gazogene mecanizate, cu furnal rotativ	637
d) Gazogene cu cuvă de semicarbonizare	637
e) Gazogene cu curent invers (cu descompunerea gudronului)	640
f) Gazogene bizonale	641
Procedee noi de gazificare a combustibilului solid. Gazogene de mare putere	641
Producerea de abur pentru gazogene	647
Furnalul siderurgic, generator de gaz	649
Prelucrarea gazelor combustibile produse de gazogene ..	650
Centrale de gaz	653
Elemente de calcul al instalaţiilor de gazificare	655
a) Presiunea aerului de insuflaţie	655
b) Calculul unei instalaţii de gazificare pentru gaz mixt	656
Gazificarea subterană a cărbunilor	658
Bibliografie	661

V. PRELUCRAREA GUDROANELOR

Însuşiri. Compoziţie	663
Generalităţi	663
Proveniență	664
Randamente	670
Constituţie	672
a) Gudroane	672
b) Ulei uşor	680
c) Componenţi	683
Scheme şi principii generale de prelucrare	683
Scop. Întrebuinţări	683
Fluxuri generale	695
a) Valorificarea directă ..	695
b) Chimizarea	702
Procese de prelucrare	713
Operaţii preliminare	713
Procese de distilare şi rectificare	715
Tratamente chimice	728
a) Rafinare cu acid şi sodă	728
b) Procedee diverse pentru rafinarea benzenului	730
c) Extragerea fenolilor ..	733
d) Extragerea compuşilor cu azot	737
Extracţie selectivă	739
Cristalizare. Filtrare	743
a) Fabricarea parafinei ..	743
b) Obţinerea naftalinei ..	743
c) Separarea antracenului	745
Procese de cracare	746
Procese de hidrogenare	748
a) Procese de hidrogenare în fază lichidă şi în fază de vapori	748
b) Catalizatori	758
c) Materiale folosite pentru aparatură	762
d) Fabricarea hidrogenului	762
Bibliografie	765

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

Elementul fundamental al tehnicii moderne îl constituie valorificarea termoenergetică a potențialului caloric din combustibilii clasici, prin combustibili clasici înțelegîndu-se cărbunii fosili, țițeiul, gazele combustibile naturale, de zăcămînt propriu sau asociate țițeiului, cum și lemnul de foc.

Cerințele energetice din ultimii 50—60 de ani au crescut continuu și într-un ritm rapid, ceea ce a îngreunat mult acoperirea necesarului, cu toată creșterea producției de combustibili clasici.

Apariția sursei atomo-electrice reprezintă pentru viitor o rezolvare a acestei probleme atît de actuală. Din cercetările făcute și rapoartele prezentate la conferința internațională pentru utilizarea energiei atomice în scopuri pașnice reiese însă că ritmul de integrare a energiei nucleare în bilanțul energetic industrial nu poate fi apreciat decît cu o oarecare aproximație. De asemenea, trebuie să se țină seamă de prețul mult mai ridicat și de investițiile foarte mari cerute de această sursă de energie.

Acest fapt a determinat ca procesele chimice de combustie să continue să fie bine studiate, iar instalațiile respective să fie modernizate, spre a lucra cu randamente cît mai mari, impunînd în același timp combustibililor și condiții de calitate superioară. De asemenea, a fost necesar să se utilizeze pe o scară cît mai largă și alte surse de energie, cum este cea hidraulică și, într-o oarecare măsură, energia eoliană.

Pe măsură ce problema găsirii unei surse optime de energie va fi rezolvată, combustibilii clasici vor fi folosiți, mai rațional, ca materie primă pentru industria chimică.

Partea a treia din Manualul Inginerului Chimist (vol. V și VI) tratează probleme legate de combustie, combustibili și chimizarea lor.

În secțiunea „Combustia" se prezintă combustia din punct de vedere teoretic și practic, cum și aparatura folosită în funcție de combustibil și de scopul urmărit. Exemple practice de calcul și diagrame completează această problemă.

Secțiunea „Combustibilii solizi" cuprinde probleme mai importante referitoare la constituția și structura chimică a cărbunilor fosili, clasificarea lor din punctul de vedere al materiei prime sau al însușirilor fizico-chimice, cum și metodele mai importante de analiză. De asemenea, sînt tratate în mod succint principalele procese tehnologice la care sînt supuși cărbunii: prepararea mecanică, deshidratarea, brichetarea și semicarbonizarea. O importanță deosebită s-a acordat problemei cocsificării cărbunilor, care a fost dezvoltată mai amplu, ținînd seamă de interesul pe care-l prezintă pentru industria chimică recuperarea subproduselor de la cocsificare.

Numeroasele date se referă la cărbunii din R.P.R. și U.R.S.S., constituind un important material documentar.

Secțiunea „Combustibilii lichizi" conține descrierea combustibililor lichizi naturali și de sinteză, a proprietăților lor specifice și a metodelor curente de analiză. De asemenea, sînt prezentate procedeele tehnologice de obținere a combustibililor lichizi naturali și de sinteză.

Deși această secțiune este tratată în mod succint, ea cuprinde toate problemele importante și actuale ale acestui tip de combustibili.

Scanned with OKEN Scanner

Secțiunea „Combustibilii gazoși" este alcătuită din două părți: gaze combustibile naturale și gaze combustibile artificiale obținute din cărbuni. În prima parte, după ce se descriu caracteristicile fizico-chimice și termodinamice ale metanului, se dau calculele conductelor, măsurarea debitului de gaz și o serie de date tehnologice în legătură cu arderea metanului. La sfîrșitul acestei părți, sînt menționate gazele combustibile comprimate și cele lichefiate în butelii. În ultima parte a secțiunii se descrie gazificarea cărbunilor, atît din punct de vedere teoretic, cît și al instalațiilor folosite. Se atrage atenția asupra procedeelor noi de gazificare, a posibilităților de obținere a aburului necesar și a prelucrării gazelor combustibile produse de gazogene. Sînt indicate pe scurt elementele de calcul ale instalațiilor de gazificare.

Prelucrarea gudroanelor a format obiectul unei secțiuni aparte, dat fiind importanța deosebită a gudroanelor ca materie primă pentru industria chimică. În această secțiune se tratează împreună gudroanele de semicarbonizare și cele de cocsificare.

După enumerarea proprietăților și analizarea compoziției gudroanelor, se menționează schemele și principiile generale de prelucrare. Un accent deosebit se pune pe prezentarea proceselor de hidrogenare care formează obiectul unui capitol aparte.

Sînt valoroase și sugestive numeroasele diagrame și tabele care completează textul. De asemenea, acolo unde a fost cazul, s-au făcut referiri la stadiul de dezvoltare a prelucrării gudroanelor la noi în țară.

Secțiunea „Lemnul ca materie primă pentru industria chimică" cuprinde principalele posibilități de valorificare a lemnului: distilare, hidroliză, extracția tananților, a terebentinei și a colofoniului, cum și obținerea celulozei.

Partea descriptivă a acestei secțiuni este însoțită de numeroase tabele cu date tehnologice, scheme de fluxuri tehnologice și figuri.

Secțiunea „Metanul ca materie primă în industria chimică" este alcătuită din mai multe capitole. În primul capitol se dau destul de amplu, considerațiile tehnico-economice în legătură cu metanul ca materie primă pentru industria chimică din R.P.R. Acest capitol este completat cu diferite tabele conținînd date termodinamice în legătură cu această problemă. Capitolele următoare conțin considerații teoretice și tehnologia obținerii negrului de fum, a acetilenei, a gazelor de sinteză, cum și a produselor obținute din gaze de sinteză (metanol, alcooli superiori, benzina de sinteză, acidul formic și acidul oxalic), a acidului cianhidric și a produselor de clorurare ale metanului.

Tratată la nivelul cunoștințelor actuale, secțiunea reprezintă un prețios material documentar pentru acest sector al industriei chimice în plină dezvoltare și de mari perspective pentru R.P.R.

Ținînd seamă de importanța deosebită a țițeiului pentru industria noastră, secțiunea „Țițeiul ca materie primă pentru industria chimică" va apare separat, cu un conținut corespunzător progreselor realizate în acest domeniu.

Considerăm că, prin conținutul lor, volumele V și VI ale Manualului Inginerului Chimist acoperă un gol resimțit în literatura noastră de specialitate și că, prin documentația pusă la îndemîna specialiștilor vor contribui la progresul industriei noastre chimice.

ING. SORIN TEODOR
Președintele Colectivului Cărții Tehnice
din
Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei

Scanned with OKEN Scanner

I. COMBUSTIA

Principalele notaţii folosite

g_C, g_H, g_S etc. — fracţiile gravimetrice ale componenţilor unui combustibil, date de analiza elementară.

r_{CO}, r_{H_2}, r_{CH_4} etc. — fracţiile volumetrice ale componenţilor unui combustibil gazos.

CO_2, CO, H_2O, N_2 etc. — cantităţile de gaze arse, în m^3N sau kg.

$\%CO_2$, $\%CO$ etc. — fracţiile volumetrice procentuale ale componenţilor gazelor arse.

A_0, A_t — aerul folosit pentru ardere, în m^3N, kg sau kmoli, pentru 1 kg sau 1 m^3N combustibil.

φ — coeficientul de exces de aer.

G_{us}, G_{ud} — greutatea gazelor arse, în kg/kg.

V_{us}, V_{ud} — volumul gazelor arse, în m^3N/kg sau m^3N/m^3N.

H_s, H_i — puterea calorifică, în kcal/kg sau kcal/m^3N.

t_c, t_t, t_r — temperatura de ardere, în °C.

c_{pm}, c_{pcomb}, c_{paer} — căldurile specifice medii, sub presiune constantă, în kcal/kg·°C sau kcal/m^3N·°C.

I_t, I_0, I_{aer}, I_{comb} — entalpiile, exprimate în kcal.

i — entalpia specifică, în kcal/m^3N.

GENERALITĂŢI

Definind combustia ca ansamblul fenomenelor care însoţesc combinarea unei substanţe cu oxigenul, se deosebeşte *combustia lentă*, care are loc fără degajare sensibilă de căldură, şi *combustia vie*, care caracterizează combustibilii tehnici ca fiind materiale susceptibile de a arde în contact cu aerul, producînd o cantitate de căldură economic utilizabilă.

Din punct de vedere al provenienţei, combustibilii pot fi *naturali* şi *artificiali*. Cei artificiali sînt fie forme înnobilate, sau derivate prin înnobilarea celor naturali, fie substanţe organice, fabricate industrial, pentru a înlocui combustibilii naturali.

Din punct de vedere al stării de agregare, combustibilii pot fi solizi, lichizi sau gazoşi.

În tabela 1 se indică o scurtă clasificare a combustibililor.

Scanned with OKEN Scanner

Gazele combustibile sînt, în general, alcătuite din amestecurile următorilor componenţi: CO_2, O_2, N_2, CO, H_2, CH_4, omologi ai metanului, hidrocarburi nesaturate, uneori şi H_2S şi cantităţi variabile de vapori de apă. Compoziţia lor se exprimă în fracţii volumetrice. Puterea calorifică, exprimată în kcal/m³N gaz combustibil, se consideră egală cu suma puterilor calorifice ale componenţilor săi:

$$H_s = \Sigma r_x \cdot (H_s)_x \qquad (14)$$

$$H_i = \Sigma r_x \cdot (H_i)_x \qquad (15)$$

În tabela 3[1]) sînt date caracteristicile acestor componenţi.

Tabela 3. Căldurile de ardere şi puterile calorifice ale unor gaze combustibile

Substanţa	Reacţia de ardere	Căldura de ardere kcal/kmol	Puterea calorifică	
			superioară kcal/m³N	inferioară kcal/m³N
Oxid de carbon	$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$	67 636	3 018	3 018
Hidrogen	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$	68 317	3 047	2 579
Hidrogen sulfurat	$H_2S + \frac{3}{2} O_2 = SO_2 + H_2O$	134 290	5 995	5 524
Metan	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	212 798	9 505	8 555
Etan	$C_2H_6 + \frac{7}{2} O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$	372 820	16 650	15 226
Propan	$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$	530 605	23 810	21 795
Butan	$C_4H_{10} + \frac{13}{2} O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$	687 782	30 680	28 338
Pentan	$C_5H_{12} + 8O_2 = 5CO_2 + 6H_2O$	845 160	37 750	34 890
Etenă	$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$	337 234	15 045	14 107
Propenă	$C_3H_6 + \frac{9}{2} O_2 = 3CO_2 + 3H_2O$	491 981	21 980	20 540
Butenă	$C_4H_8 + 6O_2 = 4CO_2 + 4H_2O$	649 757	28 995	27 110
Acetilenă	$C_2H_2 + \frac{5}{2} O_2 = 2CO_2 + H_2O$	310 615	13 883	13 388
Benzen	$C_6H_6 + \frac{15}{2} O_2 = 6CO_2 + 3H_2O$	783 080	34 970	33 528
Ciclopentan	$C_5H_{10} + \frac{15}{2} O_2 = 5CO_2 + 5H_2O$	793 390	35 420	33 050

[1]) Нормы теплового расчета котельного агрегата; госэнергоиздат, Москва, 1952.

Exemplu numeric

Se consideră un cărbune de compoziție: 73,06% C, 4,89% H_2, 3,22% S, 8,98% O_2, 35% apă, 7,5% cenușă.

Puterea calorifică inferioară, după relația (3):

$$H_i = 8\,100 \cdot 0{,}730\,6 + 28\,800\left(0{,}048\,9 - \frac{0{,}089\,8}{8}\right) + 2\,500 \cdot 0{,}032\,2 - 600 \cdot 0{,}023\,5$$

$$H_i = 7\,098 \text{ kcal/kg}$$

După relația (5):

$$H_i = 8\,100 \cdot 0{,}730\,6 + 24\,600 \cdot 0{,}048\,9 - 2\,600\,(0{,}089\,8 - 0{,}032\,2) - 600 \cdot 0{,}023\,5$$

$$H_i = 6\,957 \text{ kcal/kg}$$

După relația (8):

$$H_s = 8\,700 \cdot 0{,}730\,6 + 26\,100 \cdot 0{,}048\,9 - 3\,260 \cdot 0{,}089\,8 = 7\,344 \text{ kcal/kg}$$

$$H_i = 7\,344 - 600 \cdot (0{,}023\,5 + 9 \cdot 0{,}048\,9) = 7\,066 \text{ kcal/kg.}$$

Exemplu numeric

Se consideră un gaz de sondă de compoziție: 5% CO_2, 89,8% CH_4, 3,1% C_2H_6, [illegible] % C_3H_8, 0,8% C_4H_{10}.

Folosind datele indicate în tabela 3, se obține:

$$H_s = 9\,505 \cdot 0{,}898 + 16\,650 \cdot 0{,}031 + 23\,810 \cdot 0{,}013 + 30\,680 \cdot 0{,}008 = 9\,611 \text{ kcal/m}^3\text{N}$$

$$H_i = 8\,555 \cdot 0{,}898 + 15\,226 \cdot 0{,}031 + 21\,795 \cdot 0{,}013 + 28\,338 \cdot 0{,}008 = 8\,671 \text{ kcal/m}^3\text{N}$$

b) Metode directe de determinare a puterii calorifice

Calorimetrele întîlnite în practică sînt:

1. Calorimetrul Berthelot-Mahler-Kröcker, pentru combustibilii solizi și lichizi, nevolatili (păcură, uleiuri, motorină), în care determinarea se face la volum constant și în atmosferă de oxigen sub presiunea de circa 25 at.
2. Calorimetrul Junkers pentru combustibili lichizi ușor volatili și combustibili gazoși, la presiune constantă.
3. Calorimetrul Union pentru combustibili gazoși, în care arderea are loc la volum constant.

Între puterile calorifice determinate la presiune sau volum constant, în condițiile de mai sus, diferențele sînt atît de mici încît se neglijează.

α) **Calorimetrul Berthelot-Mahler-Kröcker** (fig. 1). Acest calorimetru permite determinarea puterii calorifice cu aproximație de $\pm$ 0,2%.

Principiul determinării se bazează pe schimbul de căldură între un sistem de corpuri care cedează căldura — combustibilul care arde în bomba calorimetrică — și alt sistem care absoarbe această căldură — calorimetrul propriu-zis — înregistrînd o ridicare de temperatură ce se măsoară.

Bomba calorimetrică este formată dintr-un vas cilindric, din oțel antiacid, cu o capacitate de aproximativ 300 cm³. Capacul, cu filet cu etanșare automată, este străbătut de două ventile (unul, pentru introducerea oxigenului în interiorul bombei, celălalt, pentru evacuarea gazelor arse) și de doi electrozi, dintre care unul este izolat de masa bombei. Capetele electrozilor se pot lega cu ajutorul unei sîrme subțiri de fier, care, prin scurtcircuitare, aprinde proba de combustibil.

Se pastilează aproximativ 1 g din combustibilul solid, fin măcinat; pastila se așază în creuzetul de cuarț, fixat între cei doi electrozi; firul de fier trebuie să treacă prin această pastilă.

În bombă se introduc 10—15 g apă distilată; se închide capacul bombei și se introduce oxigen, la 25 at (oxigenul trebuie să fie pur, complet lipsit de hidrogen, deci nu preparat prin electroliză). Etanșarea bombei se realizează automat prin presiunea interioară.

Scanned with OKEN Scanner

Bomba se introduce în vasul cilindric de alamă — vasul calorimetric — şi se sprijină pe nişte suporţi aşezaţi pe fundul vasului. În vas se introduce apă, astfel încît bomba să fie complet acoperită.

Un sistem de agitare, acţionat de un motor electric, uşurează schimbul de căldură realizînd o uniformizare a temperaturii apei din vasul calorimetric. Vasul calorimetric este protejat de o manta cu pereţi dubli — un termostat de apă.

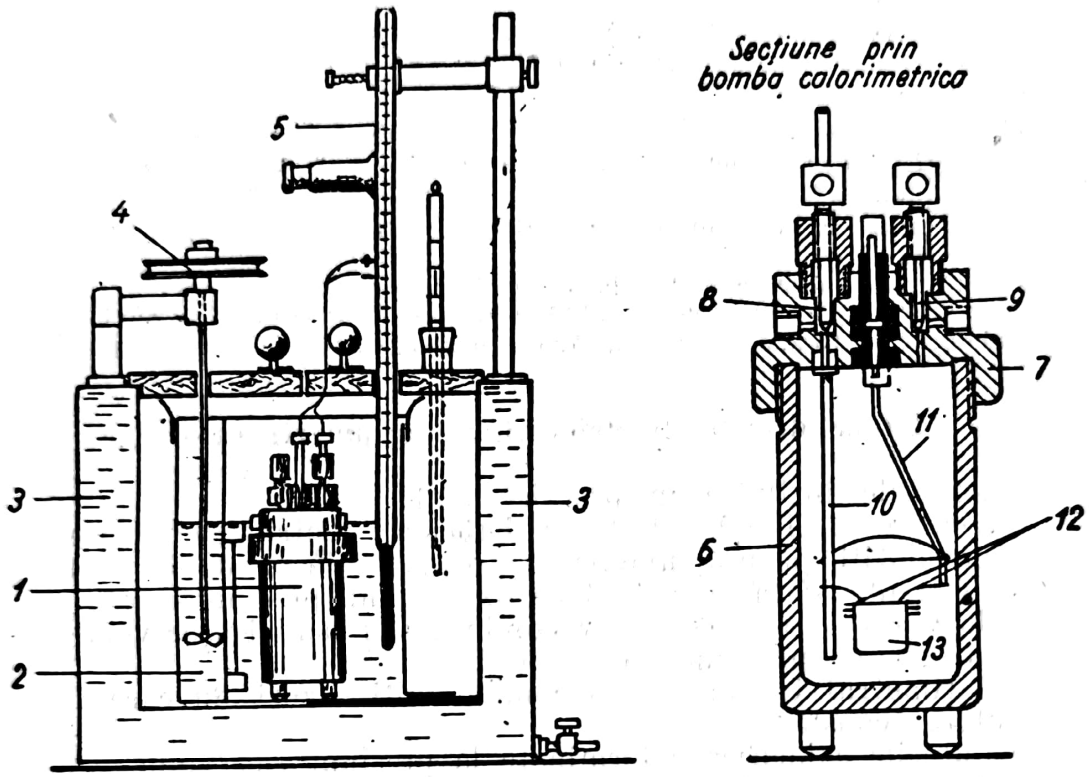


Fig. 1. Calorimetrul Berthelot-Mahler-Krőcker pentru combustibili solizi: *1* — bomba calorimetrică; *2* — vasul calorimetric; *3* — manta; *4* — sistem de agitare; *5* — termometru Beckmann; *6* — vas cilindric; *7* — capac; *8* — ventil pentru introducerea oxigenului; *9* — ventil pentru evacuarea gazelor arse; *10* şi *11* — electrozi; *12* — sîrmă de fier; *13* — creuzet de cuarţ.

Pentru măsurarea temperaturii în vasul calorimetric se foloseşte un termometru Beckmann cu o scară de 5—6 grade, la care se poate citi sutimea şi aprecia miimea de grad.

Regimul temperaturii se urmăreşte în trei perioade:

1) perioada anterioară arderii, în care se uniformizează variaţia schimburilor exterioare;

2) perioada principală, cînd arderea s-a produs şi temperatura creşte;

3) perioada posterioară, în care schimbul de căldură intră din nou într-un regim uniform.

Se urmăreşte temperatura în prima perioadă şi cînd se consideră atins regimul uniform, se aprinde firul de fier prin scurtcircuitare (un bec electric pus în serie semnalează dacă s-a produs arderea, prin aprinderea şi stingerea sa imediată).

Arderea antracitului şi cocsului necesită, uneori, un adaos de nisip calcinat, care, uşurînd descompunerea cenuşii topite în globule fine, împiedică includerea de combustibil nears în cenuşă.

După terminarea citirilor se mai lasă bomba în apă încă 5—10 min, apoi se scoate şi se lasă în repaus 1/2 h pentru ca acizii formaţi să se dizolve în apa distilată din bombă.

Ventilul de evacuare a gazelor se deschide cu grijă (ieşirea gazelor să dureze cel puţin un minut).

Lichidul din fundul bombei se foloseşte pentru determinările necesare corectării corespunzătoare căldurii de formare a acidului sulfuric şi azotic.

Deoarece, din cauza izolaţiei imperfecte, se produce un schimb de căldură între calorimetru şi mediu ambiant, şi pentru a reduce la minimum această pierdere, temperatura apei în vasul calorimetric (înainte de ardere) trebuie să fie mai joasă cu aproximativ 1°C decît temperatura apei din mantaua protectoare.

Egalitatea între căldura cedată şi absorbită în sistemul experimental este dată de relaţia:

$$H_s \cdot g + q_{Fe} + q_N + q_S = A\ (t_2 - t_1) + E\ (t_2 - t_1),$$

în care: g este cantitatea de combustibil, în g;

q_{Fe} — cantitatea de căldură degajată prin arderea sîrmei de fier, în cal/g;

q_N — cantitatea de căldură degajată prin trecerea azotului în acid azotic, în cal/g;

q_S — cantitatea de căldură degajată prin trecerea sulfului în acid sulfuric, în cal/g;

A — cantitatea de apă introdusă în vasul calorimetric, în cm^3;

$t_2 - t_1 = \Delta t$ — diferenţa de temperatură în determinare, în °C;

E — echivalentul în apă al calorimetrului.

Echivalentul în apă al calorimetrului este cantitatea ideală de apă care, la temperatura determinării, necesită, pentru o creştere de 1°C, a temperaturii, aceeaşi cantitate de căldură ca ansamblul format din bombă, creuzet şi vasul calorimetric.

Echivalentul în apă se determină arzînd în bombă o cantitate definită dintr-o substanţă de putere calorifică cunoscută, astfel ca prin ardere să rezulte o creştere de temperatură egală cu creşterea din determinările curente. S-a admis internaţional, pentru acest scop, folosirea acidului benzoic chimic pur, a cărui putere calorifică este 6 324 kcal/kg (15°C), cîntărirea fiind făcută în aer.

La determinarea valorii echivalentului în apă al calorimetrului trebuie să se respecte aceleaşi condiţii ca la determinarea puterii calorifice.

În afară de corecţiile amintite mai sus, se ţine seamă de schimbul de căldură, rezultat într-o izolaţie imperfectă între calorimetru şi mediu ambiant. Corecţia propriu-zisă se face după o formulă satisfăcătoare pentru scopuri tehnice (v. exemplul numeric).

Azotul şi sulful din cărbune ard în atmosfera de oxigen, iar produsele de ardere se dizolvă în apă, după reacţiile:

$$2NO + {}^3/_2\, O_2 + H_2O = 2HNO_3 \text{ (diluat)} + 28{,}6 \text{ kcal},$$

$$SO_2 + {}^1/_2\, O_2 + H_2O = H_2SO_4 \text{ (diluat)} + 71{,}8 \text{ kcal}.$$

Rezultă că pentru:

1 cm^3 HNO_3 N/10 se degajă 1,43 cal,

1 cm^3 H_2SO_4 N/10 se degajă 3,59 cal.

Deoarece căldura considerată astfel nu se degajă la arderea normală în aer a cărbunelui, trebuie scăzută din căldura obținută prin arderea cărbunelui în bomba calorimetrică.

Determinarea acestor acizi se face prin titrare.

Exemplu numeric

1. Cărbune cîntărit pentru determinare . . . . . .g 1,212 1 g
2. Greutatea apei din vasul calorimetric . . . . . .g_1 2 800 g
3. Greutatea apei pusă în bomba calorimetrică . . . . . .g_2 15 g
4. Echivalentul în apă al calorimetrului . . . . . .E 542 g
5. Total apă: (2) + (3) + (4) . . . . . .$A+E$ 3 357 g
6. Căldura degajată prin ardere a 20 cm sîrmă . . . . . .q_{Fe} 20 cal
7. Căldura dezvoltată prin formarea și dizolvarea acizilor . .$q_N + q_S$ 25 cal
8. Regimul temperaturilor în perioada:

Timpul min	anterioară		principală		posterioară	
	°C		°C		°C	
0	21,676	2	t_i = 21,688		23,089	1
1	21,678	3	21,713		23,088	1
2	21,681	3	22,040		23,087	2
3	21,684	2	22,209		23,085	3
4	21,686	2	22,659		23,082	
5	21,688		22,972			
6			23,062			
7			23,087			
8			23,088			
9			t_f = 23,089			

9. Temperatura medie în perioada anterioară . . . . . .t_a 21,682 °C
10. Creșterea medie de temperatură în perioada anterioară . Δa 0,002 4 °C
11. Temperatura inițială în momentul aprinderii . . . . t_i 21,688 °C
12. Temperatura finală în perioada principală . . . . . t_f 23,089 °C
13. Durata perioadei principale . . . . . n 9 min
14. Temperatura medie în perioada posterioară . . . . . t_p 23,086 °C
15. Descreșterea medie de temperatură în perioada posterioară . . . . . Δp 0,001 7 °C
16. Suma temperaturilor citite în perioada principală, afară de temperaturile citite în minutul 0 și n . . . . . $\sum_{1}^{n-1} t$ 180,830 °C

Calculul puterii calorifice după formula Regnault-Pfaundler. Pierderea de căldură, F, cauzată de convecție și radiație, în °C, este:

$$F = n - \frac{1}{t_p - t_a}\left(\sum_{1}^{n-1} t + \frac{t_i + t_f}{2} - n \cdot t_a\right);$$

$$F = 9 - \frac{1}{23,086 - 21,682}\left(180,830 + \frac{21,688 + 23,089}{2} - 9 \cdot 21,682\right) = 3,149 \text{ °C}.$$

Corecția este:

$$c = n \cdot \Delta p - F\,(\Delta a + \Delta p);$$

$$c = 9 \cdot 0{,}001\ 7 - 3{,}149\ (0{,}002\ 4 + 0{,}001\ 7) = 0{,}002\ 4\ ^\circ C.$$

Creșterea de temperatură corectată va fi:

$$\Delta t = t_f - t_i + c;$$

$$\Delta t = 23{,}089 - 21{,}688 + 0{,}002\ 4 = 1{,}403\ ^\circ C.$$

Puterea calorifică superioară corespunzătoare este:

$$H_s = \frac{(A + E)\,\Delta t - (q_{Fe} + q_S + q_N)}{g}$$

$$H_s = \frac{3\ 357 \cdot 1{,}403 - (20 + 25)}{1{,}212\ 1} = 3\ 848\ \text{cal/g} = 3\ 848\ \text{kcal/kg}.$$

β) **Calorimetrul Junkers**: La acest calorimetru căldura rezultată prin arderea unei cantități de gaz sau lichid, prin intermediul unui bec, este luată de un curent continuu de apă a cărei greutate și creștere de temperatură se măsoară exact, ceea ce se arată în relația:

$$H_s \cdot G = A\,(t_f - t_i),$$

în care G este cantitatea de gaz sau lichid, în l sau g;

A — greutatea sau volumul apei care trece prin calorimetru cît timp arde cantitatea G, de gaz sau lichid, în g sau cm³;

t_f — temperatura finală a apei la ieșirea din calorimetru în °C;

t_i — temperatura inițială a apei la intrarea în calorimetru, în °C;

Arderea are loc la presiunea constantă, iar apa rezultată din combustie și condensată, poate fi culeasă, pentru determinarea prin calcul a puterii calorifice inferioare.

Presupunînd că în timpul arderii a g l gaz, se culeg a cm³ apă, cantitatea de căldură cedată prin condensare este: $600\,\frac{a}{g}$ cal/l. Deci:

$$H_i = H_s - 600\frac{a}{g}\ \text{kcal/m}^3\text{N}.$$

Calorimetrul Junkers (fig. 2) este format din contorul de gaz, aparatul pentru reglarea (uniformizarea) presiunii gazului și calorimetrul propriu-zis. La partea inferioară a calorimetrului se fixează un bec, care arde gazul măsurat de contor. Gazele de combustie se ridică, apoi coboară prin canalele concentrice și se evacuează printr-o deschidere laterală prevăzută cu un termometru.

Apa rece circulă în jurul canalelor de gaz, în contracurent cu gazele arse care se răcesc. Pentru a se asigura un debit uniform de apă, aparatul este prevăzut cu un dispozitiv de preaplin. La ieșirea apei, un robinet cu trei căi permite evacuarea apei calde, fie direct la canal, fie într-un vas, pentru a fi măsurată.

Temperatura apei la intrare sau la ieșire se măsoară cu cîte un termometru de mare precizie.

Debitul gazului trebuie să fie 900 — 1 000 kcal/h, ceea ce ar reprezenta, pentru un gaz de cocserie, o trecere orară de 200—250 l, iar pentru un gaz de generator, 400—500 l; debitul de apă se potrivește astfel ca diferența $t_f - t_i$ să reprezinte aproximativ 10—12°C, iar temperatura gazelor arse, la evacuarea din calorimetru, să fie aproximativ egală cu temperatura camerei.

Scanned with OKEN Scanner

Acolo unde este necesar să se execute determinări dese sau să se controleze în mod continuu puterea calorifică a gazelor combustibile, se folosesc calorimetre Junkers automate.

Un asemenea calorimetru este constituit tot dintr-un calorimetru obişnuit, dar este prevăzut cu dispozitive care permit să se menţină constant raportul dintre cantitatea de apă ce trece prin aparat şi cantitatea de gaz

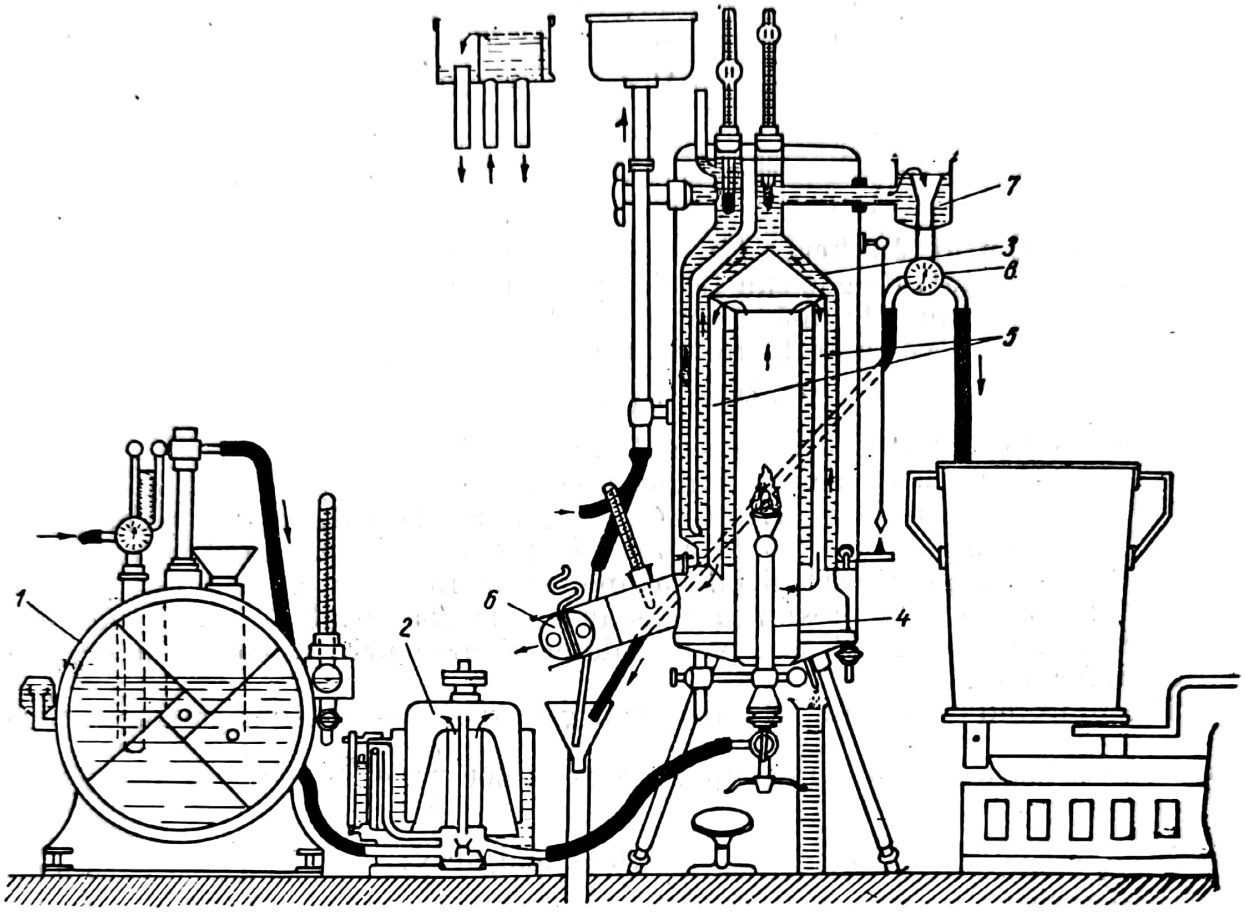


Fig. 2. Calorimetrul Junkers pentru combustibili lichizi uşor volatili şi combustibili gazoşi:

1 — contor de gaz; *2* — aparat pentru reglarea gazului; *3* — vasul cilindric al calorimetrului; *4* — bec; *5* — canale concentrice pentru gazele de combustie; *6* — deschiderea pentru evacuarea gazelor; *7* — preaplin; *8* — robinet cu trei căi.

combustibil ars. Ca urmare, puterea calorifică este proporţională cu creşterea temperaturii apei. Această creştere se măsoară cu o baterie de termocupluri, iar un milivoltmetru sensibil, prevăzut cu o scară adecvată, permite citirea directă a puterii calorifice superioare. Se poate adapta şi un mecanism de înregistrare automată. Un alt dispozitiv automat corectează puterea calorifică, reducînd-o la condiţiile normale (0°C, 760 mm col. Hg), înregistrarea corecţiei făcîndu-se de asemenea automat.

Exemplu numeric (după: „Gaze combustibile" de Ing. L. Stanislavievici)

1. Cantitatea de gaz ars . . . . . G 10 l
2. Temperatura gazului la contor . . . . . t_c 16 °C
3. Presiunea barometrică . . . . . p_b 754 mm col. Hg
4. Presiunea gazului la contor . . . . . p_c 100 mm col. H_2O

5. Regimul temperaturilor:

min	apă la intrare t_i °C	apă la ieşire t_f °C	
0	14,70	27,58	temperatura medie de intrare a apei:
1	14,70	27,58	$t_i = 14{,}70°C$
2	14,70	27,59	
3	14,70	27,59	
4	14,70	27,60	temperatura medie de ieşire a apei:
5	14,70	27,59	$t_f = 27{,}59°C$
6	14,70	27,59	
7	14,70	27,58	
8	14,71	27,58	
9	14,71	27,59	
10	14,70	27,59	

6. Cantitatea de apă trecută prin calorimetru . . . . . A 6 867,3 g
7. Cantitatea de condensat colectat din gazele arse . . . . a 15,3 g

Puterea calorifică superioară necorectată

$$H_s = \frac{A}{G}(t_f - t_i) = \frac{6\,867{,}3}{10}(27{,}59 - 14{,}70) = 8\,852 \text{ kcal/m}^3\text{N}$$

Factorul de corecţie pentru reducerea la condiţiile normale:

$$f = \frac{p_0\, T_c}{T_0\,(p_b + p_c)} = \frac{760\,(273 + 16)}{273\left(754 + \frac{100}{136}\right)} = 1{,}057$$

Puterea calorifică superioară corectată:

$$H_s = 8\,852 \cdot 1{,}057 = 9\,360 \text{ kcal/m}^3\text{N}.$$

Puterea calorifică inferioară:

$$H_i = H_s - 600\frac{a}{g} = 1{,}057\left(8\,852 - 600\frac{15{,}3}{10}\right) = 8\,390 \text{ kcal/m}^3\text{N}.$$

γ) **Calorimetrul Union.** Într-un spaţiu închis se arde o cantitate cunoscută de gaz combustibil amestecat cu aer, iar căldura rezultată se transmite unui lichid cu coeficient mare de dilatare (petrol lampant, toluen), variaţia de volum fiind măsurată într-un tub capilar gradat. Efectul caloric obţinut este apoi comparat cu acela dat de un gaz cu putere calorifică cunoscută.

Puterea calorifică superioară se obţine folosind pentru comparaţie gazul detonant, rezultat prin electroliza apei într-un dispozitiv ataşat calorimetrului.

Gazul de cercetat şi cel de comparaţie ard în aceleaşi condiţii de temperatură, presiune şi umiditate, deci nu mai intervin corecţii pentru aducerea la condiţiile normale.

Metoda este expeditivă, necesită cantităţi mici de gaz pentru o determinare (10—50 cm³) şi mai ales permite măsurarea puterii calorifice a gazelor cu putere calorifică mică. Precizia metodei este 1—2% (în limitele cerute de analizele industriale).

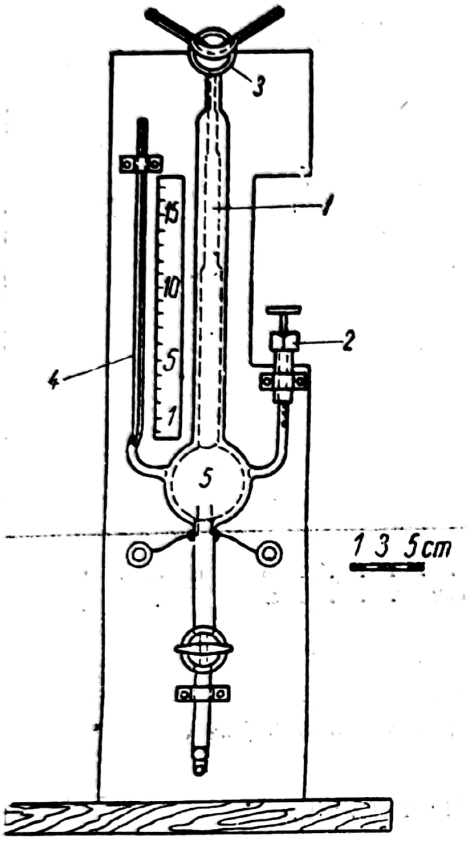


Fig. 3. Calorimetrul Union pentru cantităţi mici de gaze:
1 — biuretă Bunte; *2* şi *3* — robinete; *4* — sticlă de nivel; *5* — electrozi.

Calorimetrul Union (fig. 3) se compune din aparatul propriu-zis şi din sistemul electric.

Aparatul propriu-zis este format dintr-o biuretă Bunte, de 100 cm³, gradată, cu partea inferioară lărgită şi cu pereţii dubli. La partea superioară biureta comunică printr-un robinet cu aerul sau gazul de cercetat, iar la partea inferioară printr-un robinet cu sticla de nivel ce conţine acid sulfuric (conductivitate termică mare) şi tot aici se găsesc doi electrozi.

Între pereţii biuretei se află lichidul calorimetric care comunică lateral cu un tub capilar gradat, pe care se citeşte variaţia de volum.

Sistemul electric este format dintr-un întrerupător cu două poziţii, un acumulator şi o bobină de inducţie.

Una dintre poziţiile întrerupătorului pune în legătură acumulatorul cu cei doi electrozi pentru formarea gazului detonant, prin electroliza apei, pentru etalonare; a doua poziţie, leagă bobina de inducţie cu cei doi electrozi pentru obţinerea scînteii necesară aprinderii.

Dacă 1 m³N hidrogen dă prin ardere 3 050 kcal, atunci 1 m³N gaz detonant, avînd 66,6% hidrogen, dezvoltă:

$$\frac{666{,}6}{1\,000} \cdot 3\,050 = 2\,034 \text{ kcal/m}^3\text{N}.$$

Înălţimea, h diviziuni, la care ajunge lichidul în tubul capilar depinde de puterea calorifică superioară a gazului şi de cantitatea G de gaz ars, deci:

pentru gazul cercetat

$$h_1 = K \cdot H_s \cdot G_1$$

pentru gazul detonant:

$$h_2 = K \cdot 2\,034 \cdot G_2$$

unde K este constanta de etalonare a aparatului; rezultă:

$$H_s = 2\,034 \cdot \frac{h_1 G_2}{h_2 G_1} \text{ kcal/m}^3\text{N}.$$

BILANȚUL MATERIAL AL COMBUSTIEI

Compoziția aerului uscat este indicată în tabela 4.

Tabela 4. Compoziția aerului uscat

Componentul	Simbolul	Greutatea %	Volume %	Componentul	Simbolul	Greutatea %	Volume %
Oxigen	O_2	23,10	20,90	Argon	Ar	1,30	0,94
Azot	N_2	75,55	78,13	Bioxid de carbon	CO_2	0,05	0,03

Practic, în calculele de ardere se consideră valorile rotunjite, și anume: 23% O_2 și 77% N_2 în greutate, sau 21% O_2 și 79% N_2 în volume. Cunoscînd cantitatea de oxigen, se află cantitatea de azot corespunzător din aer, înmulțind cu raportul în greutate: 77/23 = 3,35, iar în volume: 79/21 = 3,78, sau se află cantitatea de aer corespunzător acestui oxigen, înmulțind cu 4,35, pentru greutate, respectiv cu 4,78, pentru volum.

Pentru calculul cantității de aer teoretic necesar combustiei, cum și pentru stabilirea compoziției gazelor arse, se consideră fiecare component al combustibilului ars conform reacției chimice. Cantitățile de aer sau gaze arse se exprimă în m^3N, kg sau kmoli.

a) Combustia completă a combustibililor solizi și lichizi

Se consideră că elementele unui combustibil sînt: C, H_2, O_2, N_2, S, apă și cenușă, cunoscute din analiza elementară în fracții gravimetrice.

α) **Combustia cu cantitatea de aer necesară teoretic.** Se calculează combustia pentru fiecare element component al combustibilului, în parte, și se însumează rezultatele, ținînd seamă că numai hidrogenul disponibil: $(g_H - g_O/8)$, ia parte la combustie, dar că gazele arse cuprind și apa presupusă „legată chimic" în combustibil, corespunzătoare hidrogenului nedisponibil $g_O/8$.

La temperatura de combustie, atît apa rezultată din combustie, cît și apa provenită din umiditatea combustibilului, se găsește în fază de vapori, în gazele arse. Deoarece însă, luarea probelor pentru analiza gazelor arse se face la temperatura ambiantă, apa din gazele arse va fi condensată, deci volumul apei este practic nul. Se spune că gazele arse sînt „umede" la temperatura de evacuare pe coș și „uscate" la temperatura ambiantă.

Cantitatea de vapori de apă din gazele umede este provenită din:

hidrogenul din combustibil: $9 \cdot g_H$ kg, sau $11{,}19 \cdot g_H$ m^3N

umiditatea combustibilului: g_{H_2O} kg, sau $1{,}243 \cdot g_{H_2O}$ m^3N

deci în total: $(g_{H_2O} + 9g_H)$ kg, sau $(1{,}243 \cdot g_{H_2O} + 11{,}19 \cdot g_H)$ m^3N.

În tabela 5 sînt indicate cantitățile de oxigen și azot, respectiv de aer, necesare combustiei teoretice a unui kilogram de combustibil.

Gazele arse uscate provenite din arderea teoretică a combustibilului se găsesc în cantitate de:

$$G_{us} = 12{,}6 \cdot g_C + 26{,}8 \cdot \left(g_H - \frac{g_O}{8}\right) + 5{,}35 \cdot g_S + g_N \text{ kg} \qquad (16)$$

$$V_{us} = 8{,}975 \cdot g_C + 20{,}96 \cdot \left(g_H - \frac{g_O}{8}\right) + 3{,}35 \cdot g_S + 0{,}8 \cdot g_N \text{ } m^3N \qquad (17)$$

Tabela 5. Cantitatea de aer necesar pentru combustia teoretică a unui kilogram de combustibil

Combustibilul	Ecuația de ardere	Oxigen		Azot		Aer (A_0)		Gaze arse (G_0)	
		kg	m³N	kg	m³N	kg	m³N	kg	m³N
C	$C + O_2 = CO_2$	2,667	1,865	8,93	7,11	11,60	8,975	12,60	8,975
H_2	$H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O$	8,00	5,58	26,80	20,96	34,80	26,54	35,80	32,15
S	$S + O_2 = SO_2$	1,00	0,70	3,35	2,65	4,35	3,35	5,35	3,35

Compoziția lor este dată în tabela 6.

Tabela 6. Compoziția gazelor arse la combustia teoretică cu aer, rezultate pentru 1 kg combustibil ars

Combustibilul	Ecuația de ardere	CO_2		H_2O vapori		SO_2		N_2	
		kg	m³N	kg	m³N	kg	m³N	kg	m³N
C	$C + O_2 = CO_2$	3,667	1,865	—	—	—	—	8,93	7,11
H_2	$H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O$	—	—	9,00	11,19	—	—	26,80	20,96
S	$S + O_2 = SO_2$	—	—	—	—	2,00	0,70	3,35	2,65

Gazele arse umede se compun din gazele arse uscate la care se adaugă apa:

$$G_{ud} = 12{,}6 \cdot g_C + 26{,}8 \cdot \left(g_H - \frac{g_O}{8}\right) + 5{,}35 \cdot g_S + g_N + g_{H_2O} + 9 \cdot g_H \text{ kg} \qquad (18)$$

$$V_{ud} = 8{,}975 \cdot g_C + 20{,}96 \cdot \left(g_H - \frac{g_O}{8}\right) + 3{,}35 \cdot g_S + 0{,}8 \cdot g_N + 1{,}243 \cdot g_{H_2O} + 11{,}19 \cdot g_H \text{ m}^3\text{N} \qquad (19)$$

Procentul de bioxid de carbon din gazele arse se determină ținînd seama de faptul că 1 kg combustibil degajă prin ardere $1{,}865 \cdot g_C$ m³N CO_2. Se determină procentul de bioxid de carbon maxim, în gazele arse, în cazul arderii complete, fără exces de aer:

$$\%\ CO_{2\ max} = \frac{1{,}865 \cdot g_C}{V_{ud}} \cdot 100 \qquad (20)$$

În tabela 7 se dau cantitățile medii de aer necesare pentru arderea teoretică a cîtorva combustibili mai importanți.

Tabela 7. Cantitatea de aer A_0 (valori medii) pentru arderea teoretică

Combustibili solizi	Aer		Combustibili lichizi	Aer		Combustibili gazoși	Aer
	kg/kg	m³N/kg		kg/kg	m³N/kg		m³N/m³N
Lemn	5,0	4,2	Țiței brut . .	13,8	11,6	Gaz de luminat	5,4
Turbă	4,9	4,1	Benzină . . .	15,0	12,7	Gaz de cocserie	4,5
Cărbune brun pămîntos . .	4,0	3,4	Petrol lampant	14,6	12,4	Acetilenă . .	11,9
Cărbuni brichete . . .	6,7	5,7	Motorină . .	14,4	12,2	Gaz de furnal	0,7
Huilă	10,1	8,6	Păcură . . .	14,4	12,2	Gaz de aer din huilă . . .	1,1
Antracit . .	10,1	8,6	Benzen . . .	13,2	11,2	Gaz de aer din cocs	0,7
Idem	11,4	9,6	Naftalină . .	12,9	10,9	Gaz de aer din lemn . . .	1,1
Cocs de huilă	9,9	8,4	Alcool 95% .	8,3	7,0	Gaz de aer din turbă . . .	0,8
Semicocs de huilă . . .	10,1	8,6				Gaz de apă din cocs	2,2

În tabela 8 se indică caracteristicile unor combustibili solizi și lichizi.

Tabela 8. Caracteristicile unor combustibili solizi și lichizi

Combustibilul	Compoziție elementară, %			H_s kcal/kg	CO_{2max} %
	C	H	O		
Lemn	50	6	44	4 800	~20
Turbă	53—60	6—5,5	39—33	5 100— 5 900	~19,6
Lignit	62—79	4—6	27—17	6 300— 7 200	19 —19,3
Huile tinere	75—83	6—5	9—7	7 500— 8 300	18,8—19
Huile grase	83—90	5—4	7—5	8 200— 8 700	18,7—18,8
Antracit	93—97	3—1	3—1	8 100— 8 400	19 —19,3
Țiței	85—87	13—11	0,5—2	10 500—11 000	15,5—15,8
Păcură	85—88	12—13	1—3	10 800	15,7

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu numeric

Se dă un cărbune cu următoarea compoziție: 64% C, 4% H_2, 8% O_2, 1% S, 1% N, 15% umiditate, 7% cenușă.

Pentru 1 kg combustibil:

Oxigenul necesar, O_g sau O_V

$$O_g = 2{,}667 \cdot 0{,}64 + 8\left(0{,}04 - \frac{0{,}08}{8}\right) + 1 \cdot 0{,}01 = 1{,}957 \text{ kg } O_2,$$

$$O_V = 1{,}865 \cdot 0{,}64 + 5{,}58\left(0{,}04 - \frac{0{,}08}{8}\right) + 0{,}7 \cdot 0{,}01 = 1{,}368 \text{ m}^3\text{N } O_2.$$

Azotul din aerul corespunzător oxigenului de mai sus

$$N_g = 3{,}35 \; O_g = 3{,}35 \cdot 1{,}957 = 6{,}556 \text{ kg } N_2,$$
$$N_V = 3{,}78 \; O_V = 3{,}78 \cdot 1{,}368 = 5{,}171 \text{ m}^3\text{N } N_2.$$

Aerul necesar, A_0:

$$A_{0g} = 11{,}60 \cdot 0{,}64 + 34{,}80 \cdot 0{,}03 + 4{,}35 \cdot 0{,}01 = 0{,}511 \text{ kg aer},$$
$$A_{0V} = 8{,}98 \cdot 0{,}64 + 26{,}54 \cdot 0{,}03 + 3{,}35 \cdot 0{,}01 = 6{,}576 \text{ m}^3\text{N aer}.$$

Gaze arse uscate, $G_{0\ us}$:

$$G_{0\ us} = 12{,}60 \cdot 0{,}64 + 26{,}80 \cdot 0{,}03 + 5{,}35 \cdot 0{,}01 + 0{,}01 = 8{,}931 \text{ kg}$$

sau $V_{0\ us}$:

$$V_{0\ us} = 8{,}98 \cdot 0{,}64 + 20{,}96 \cdot 0{,}03 + 3{,}35 \cdot 0{,}01 + 0{,}8 \cdot 0{,}01 = 6{,}417 \text{ m}^3\text{N}.$$

Gazele arse uscate au următoarea compoziție:

CO_2: 3,667 · 0,64 = 2,347 kg	sau	1,865 · 0,64	= 1,194 m³N,
SO_2: 2,00 · 0,01 = 0,020 kg	sau	0,70 · 0,01	= 0,007 m³N,
N_2: 6,556 + 0,01 = 6,566 kg	sau	5,171 + 0,01 · 0,8	= 5,179 m³N
Total 8,933 kg	sau		6,380 m³N,

ceea ce revine, în procente:

	% *greutate*	% *volume*
CO_{2max}	26,3	18,7 (maxim)
SO_2	0,2	0,1
N_2	73,5	81,2
	100,0	100,0

Gaze arse umede, $G_{0\ ud}$:

$$G_{0\ ud} = 12{,}60 \cdot 0{,}64 + 26{,}8 \cdot 0{,}03 + 5{,}35 \cdot 0{,}01 + 0{,}01 + 9 \cdot 0{,}04 + 0{,}15 = 9{,}441 \text{ kg}$$

sau $V_{0\ ud}$:

$$V_{0\ ud} = 8{,}98 \cdot 0{,}64 + 20{,}96 \cdot 0{,}03 + 3{,}35 \cdot 0{,}01 + 0{,}8 \cdot 0{,}01 + 11{,}19 \cdot 0{,}04 + 1{,}243 \cdot 0{,}15 = 7{,}052 \text{ m}^3\text{N}$$

Gazele arse umede pot fi considerate compuse din gaze arse uscate și vaporii de apă

CO_2	2,347 kg	sau	1,194 m³N
SO_2	0,020 kg	sau	0,007 m³N
N_2	6,566 kg	sau	5,179 m³N
H_2O: 9 · 0,04 + 0,15 =	0,510 kg	sau	0,634 m³N
Total	9,443 kg	sau	7,014 m³N

Scanned with OKEN Scanner

de unde compoziția procentuală a gazelor arse umede:

	% *greutate*	% *volume*
CO_2	24,8	17,0 (maxim)
SO_2	0,2	0,1
N_2	69,6	73,6
H_2O	5,4	9,3
	100,0	100,0

β) **Combustia cu exces de aer.** Notînd cu A_0 cantitatea de aer teoretic necesară combustiei complete și cu A cantitatea de aer în exces, cantitatea totală de aer folosită pentru combustie, A_t, este:

$$A_t = A_0 + A \quad \text{kg sau m}^3\text{N}$$

Raportul φ între A_t și A_0:

$$\varphi = \frac{A_t}{A_0} = 1 + \frac{A}{A_0} \tag{21}$$

se numește *coeficientul de exces de aer* sau *indicele de aer.*

Excesul de aer se regăsește integral în gazele arse, mărind cantitatea de gaze arse, cu valoarea excesului. Rezultă:

Cantitatea de gaze arse umede:

$$G_{ud} = G_{0\,ud} + (A_t - A_0) = G_{0\,ud} + A \text{ kg} \tag{22}$$

$$V_{ud} = V_{0\,ud} + A \text{ m}^3\text{N} \tag{23}$$

Cantitatea de gaze arse uscate:

$$G_{us} = G_{0\,us} + A \text{ kg} \tag{24}$$

$$V_{us} = V_{0\,us} + A \text{ m}^3\text{N} \tag{25}$$

Procentul de bioxid de carbon din gazele arse uscate:

$$\%\ CO_2 = \frac{1{,}865 \cdot g_C}{V_{us}} \cdot 100 \tag{26}$$

Procentul de oxigen din gazele arse uscate:

$$\%\ O_2 = \frac{1}{4{,}78} \cdot \frac{A}{V_{us}} \cdot 100 \tag{27}$$

Procentul de bioxid de sulf din gazele arse uscate:

$$\%\ SO_2 = \frac{0{,}7 \cdot g_S}{V_{us}} \cdot 100 \tag{28}$$

Procentul de azot din gazele arse uscate:

$$\%\ N_2 = 100 - (\%\ CO_2 + \%\ O_2 + \%\ SO_2). \tag{29}$$

Exemplu numeric

Pentru un kilogram din cărbunele din exemplul precedent se consideră combustia cu exces de aer, coeficientul de exces fiind $\varphi = 1{,}3$.

Cu rezultatele de mai sus se calculează, în volume:

Cantitatea totală de aer necesară combustiei, A_t,

$$A_t = 1{,}3 \cdot 6{,}576 = 8{,}549 \text{ m}^3\text{N},$$

aerul în exces fiind:

$$A = A_t - A_0 = 8{,}549 - 6{,}576 = 1{,}973 \text{ m}^3\text{N}.$$

Gaze arse umede,

$$V_{ud} = 7{,}052 + 1{,}973 = 9{,}025 \text{ m}^3\text{N}.$$

Gaze arse uscate,

$$V_{us} = 6{,}417 + 1{,}973 = 8{,}390 \text{ m}^3\text{N}.$$

Procentul de bioxid de carbon din gazele uscate,

$$\% \, CO_2 = \frac{1{,}194}{8{,}390} \cdot 100 = 14{,}2 \, \%.$$

Procentul de oxigen din gazele uscate,

$$\% \, O_2 = \frac{1}{4{,}78} \cdot \frac{1{,}973}{8{,}390} \cdot 100 = 4{,}9 \, \%.$$

Prcentul de bioxid de sulf din gazele uscate,

$$\% \, SO_2 = \frac{0{,}007}{8{,}390} \cdot 100 = 0{,}1 \, \%.$$

Procentul de azot în gazele uscate,

$$\% \, N_2 = 100 - (14{,}2 + 4{,}9 + 0{,}1) = 80{,}8 \, \%.$$

γ) **Calculul combustiei teoretice, exprimat în kmoli.** Oxigenul teoretic necesar se calculează după ecuaţiile reacţiilor de ardere, însumînd numărul de moli necesar pentru arderea carbonului, hidrogenului şi sulfului şi scăzînd apoi oxigenul existent în combustibil.

$$O_{necesar} = \frac{g_C}{12} + \frac{g_H}{4} + \frac{g_S}{32} - \frac{g_O}{32} \text{ kmoli} \qquad (30)$$

Azotul din aerul corespunzător oxigenului necesar: $3{,}78 \cdot O_{necesar}$.
Aerul teoretic necesar:

$$A_0 = 4{,}78 \cdot O_{necesar} \text{ kmoli} \qquad (31)$$

sau în volume:

$$A_{0V} = 22{,}4 \cdot 4{,}78 \cdot O_{necesar} \text{ m}^3\text{N}$$

în greutate:

$$A_{0g} = 29 \cdot 4{,}78 \cdot O_{necesar} \text{ kg}$$

Gazele arse umede sînt formate din:

$$M_{0\,ud} = \frac{g_C}{12} + \frac{g_H}{2} + \frac{g_S}{32} + \frac{g_{H_2O}}{18} + 3{,}78 \cdot O_{necesar} + \frac{g_N}{28} \text{ kmoli} \qquad (32)$$

şi deci:

$$V_{0\,ud} = 22{,}4 \cdot M_{0\,ud} \text{ m}^3\text{N}.$$

Dacă arderea are loc cu exces de aer, cantitatea de gaze arse uscate crește cu cantitatea de aer în exces:

$$A = A_t - A_0 = (\varphi - 1) \cdot 4{,}78 \cdot O_{necesar} \text{ kmoli} \quad (33)$$

$$M_{ud} = M_{0\,ud} + (\varphi - 1) \cdot 4{,}78 \cdot O_{necesar} \text{ kmoli} \quad (34)$$

Exemplu numeric

1. Se consideră cărbunele din exemplul precedent, ars fără exces de aer.

$$O_{necesar} = \frac{0{,}64}{12} + \frac{0{,}04}{4} + \frac{0{,}01}{32} - \frac{0{,}08}{32} = 0{,}061\,14 \text{ kmoli } O_2.$$

Azotul din aer: $3{,}78 \cdot 0{,}061\,14 = 0{,}231\,12$ kmoli N_2.
Azotul din combustibil: $0{,}01/28 = 0{,}000\,36$ kmoli N_2.
Azotul total din gazele arse: $0{,}231\,12 + 0{,}000\,36 = 0{,}231\,48$ kmoli N_2.
Aerul necesar: $A_0 = 0{,}061\,14 \cdot 4{,}78 = 0{,}292\,26$ kmoli aer.
Gazele arse umede conțin:

$$M_{0\,ud} = \frac{0{,}64}{12} + \frac{0{,}04}{2} + \frac{0{,}01}{32} + \frac{0{,}15}{18} + 0{,}231\,48 = 0{,}313\,45 \text{ kmoli}$$

Gazele arse uscate au următoarea compoziție molară și procentuală:

CO_2	0,053 33 kmoli	sau	18,7 %
SO_2	0,000 31 kmoli	sau	0,1 %
N_2	0,231 48 kmoli	sau	81,2 %
$M_{0\,us}$	0,285 12 kmoli		100 %

2. Dacă combustia se face cu exces de aer: $\varphi = 1{,}3$.
Aerul total: $A_t = 1{,}3 \cdot 0{,}292\,26 = 0{,}379\,94$ kmoli aer.
Aerul în exces: $A = 0{,}3 \cdot 0{,}292\,26 = 0{,}087\,68$ kmoli aer.
Gazele arse umede: $M_{ud} = 0{,}313\,45 + 0{,}087\,68 = 0{,}401\,13$ kmoli.
Gazele arse uscate: $M_{us} = 0{,}285\,12 + 0{,}087\,68 = 0{,}372\,8$ kmoli cu următoarea compoziție molară și procentuală:

CO_2	0,053 33 kmoli	sau	14,2 %
SO_2	0,000 31 kmoli	sau	0,1 %
O_2	0,018 32 kmoli	sau	4,9 %
N_2	0,300 84 kmoli	sau	80,8 %
	0,372 8 kmoli		100 %

Volumul gazelor arse umede:

$$V_{ud} = 22{,}4 \cdot 0{,}401\,13 = 9{,}025 \text{ m}^3\text{N}$$

Volumul gazelor arse uscate:

$$V_{us} = 22{,}4 \cdot 0{,}372\,8 = 8{,}39 \text{ m}^3\text{N}$$

Volumul aerului total:

$$A_t = 22{,}4 \cdot 0{,}379\,94 = 8{,}549 \text{ m}^3\text{N}$$

b) Combustia completă a combustibililor gazoși

Amestecurile de gaze combustibile conțin CO, H_2, hidrocarburi saturate, CH_4 și omologi, hidrocarburi nesaturate, în special C_2H_4, C_2H_2. Din analiza gazelor rezultă fracțiile volumetrice ale componenților. Cu aceste date se calculează apoi combustia în volume, pentru 1 m³N gaz combustibil.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru 1 m³N dintr-o hidrocarbură oarecare C_mH_n, oxigenul teoretic necesar este:

$$O_{necesar} = \left(m + \frac{n}{4}\right) \text{ m}^3\text{N}$$

şi rezultă în gazele arse:

$$CO_2 = m \text{ m}^3\text{N} \quad \text{şi} \quad H_2O = \frac{n}{2} \text{ m}^3\text{N}.$$

Pentru un amestec combustibil gazos, cunoscut prin analiza lui volumetrică, oxigenul teoretic necesar este:

$$O_{necesar} = \frac{r_{CO}}{2} + \frac{r_{H_2}}{2} + 2\,r_{CH_4} + \left(m + \frac{n}{4}\right) r_{C_mH_n} \text{ m}^3\text{N} \tag{35}$$

iar aerul teoretic necesar:

$$A_0 = 4{,}78 \cdot O_{necesar} \text{ m}^3\text{N} \tag{36}$$

Gazele arse rezultate sînt formate din:

$$CO_2 = r_{CO} + r_{CO_2} + r_{CH_4} + m\,r_{C_mH_n} \text{ m}^3\text{N} \tag{37}$$

$$H_2O = r_{H_2} + 2r_{CH_4} + \frac{n}{2} r_{C_mH_n} \text{ m}^3\text{N} \tag{38}$$

$$N_2 = r_{N_2} + 3{,}78 \cdot O_{necesar} \text{ m}^3\text{N} \tag{39}$$

În cazul arderii cu exces de aer se adaugă la gazele arse umede excesul de aer:

$$A = (\varphi - 1) \cdot 4{,}78 \cdot O_{necesar} \text{ m}^3\text{N} \tag{40}$$

În tabela 9 sînt indicate principalele caracteristici pentru o serie de gaze combustibile industriale.

Exemplu numeric
Combustia completă a unui gaz de furnal cu $\varphi = 1{,}2$.
Compoziţia gazului: 3% H_2, 27% CO, 7% CO_2, 63% N_2.
1. Combustia completă cu aerul teoretic necesar:

$$O_{necesar} = \frac{0{,}03}{2} + \frac{0{,}27}{2} = 0{,}15 \text{ m}^3\text{N oxigen}$$

$$A_0 = 4{,}78 \cdot 0{,}15 = 0{,}717 \text{ m}^3\text{N aer}$$

Gazele arse uscate:

$$CO_2 = 0{,}27 + 0{,}07 = 0{,}34 \text{ m}^3\text{N}$$

$$N_2 = 0{,}63 + 3{,}78 \cdot 0{,}15 = 1{,}197 \text{ m}^3\text{N}$$

$$V_{0\,us} = 0{,}34 + 1{,}197 = 1{,}537 \text{ m}^3\text{N}$$

$$\%\ CO_{2max} = \frac{0{,}34}{1{,}537} \cdot 100 = 22{,}1\%$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 9. Caracteristicile unor gaze combustibile

Gazul	Gaze nearse								Gaze arse			
	Componenți combustibili %				Componenți necombustibili %		Greutate specifică kg/m³N	Puterea calorifică inferioară kcal/m³N	Aerul teoretic kg/m³N	CO_2 max %	Gaze arse umede kg/m³N	Greutatea specifică kg/m³N
	CO	H_2	CH_4	C_nH_m	CO_2	N_2						
Gaz de luminat	4—11	45—50	30—43	3—6	1—3	1—6	0,5	5 000	7	11	7,5	1,2
Gaz de cocserie	7—10	49—55	27—32	2—4	1—3	2—6	0,5	4—5000	6	11	6,5	1,2
Gaz de generator din:												
huilă	22	13	2	—	6	57	1,13	1 176	1,35	17,9	2,46	1,33
cocs	23	14	1	—	7	56	1,14	1 148	1,27	18,9	2,40	1,33
brichete din cărbune brun	29	12	2	—	4	53	1,13	1 365	1,52	19,1	2,66	1,29
cărbune brun	23,3	11,9	1,5	—	9,3	54	1,17	1 136	1,27	20,6	2,43	1,35
brichete	30	10,1	2,0	—	3,7	54,2	1,16	1 346	1,48	19,8	2,63	1,35
turbă	15	10	4	—	14	57	1,22	1 058	1,27	19,8	2,50	1,35
Gaz de furnal	31,2	2,4	—	—	7,5	58,9	1,28	1 014	1,04	24,1	2,32	1,36

Scanned with OKEN Scanner

2. Combustia completă cu exces de aer: $\varphi = 1{,}2$.

$$A_l = 1{,}2 \cdot A_0 = 1{,}2 \cdot 0{,}717 = 0{,}860 \text{ m}^3\text{N aer.}$$

$$A = (1{,}2-1) \cdot 0{,}717 = 0{,}143 \text{ m}^3\text{N}$$

Gazele arse umede:

$$H_2O = 0{,}03 \text{ m}^3\text{N}$$

$V_{us} = 1{,}537 + 0{,}143 = 1{,}680$ m³N gaze arse uscate
$V_{ud} = 1{,}680 + 0{,}03 = 1{,}710$ m³N gaze arse umede.

Compoziția gazelor arse este:

	Gaze arse uscate		Gaze arse umede	
	m³N	%	m³N	%
CO_2 . . .	0,34	20,22	0,34	19,88
H_2O . . .	—	—	0,03	1,75
N_2 . . .	1,31	78,00	1,31	76,62
O_2 . . .	0,03	1,78	0,03	1,75
	1,68	100	1,71	100

c) **Combustia incompletă**

În procesele tehnice de ardere, oxidarea combustibilului este totdeauna incompletă, din cauza neomogenității amestecului de aer și combustibil și, uneori, de asemenea din cauza frînării reacțiilor de oxidare prin influența suprafețelor reci din focare. În consecință, în gazele arse apar produse ale arderii incomplete: CO și în mai mică măsură H_2, CH_4 sau C (funingine). Practic este suficient să se țină seama numai de apariția oxidului de carbon din gazele arse.

Cercetarea arderii incomplete se poate face numai pe baza analizei gazelor arse. În general analiza constă dintr-o absorbție a bioxidului de carbon cu o soluție concentrată de hidroxid de potasiu (se absoarbe în același timp și bioxidul de sulf). Apoi se absoarbe oxigenul cu o soluție de pirogalol în hidroxid de potasiu. În cele din urmă se absoarbe oxidul de carbon într-o soluție amoniacală de clorură cuproasă. Rezultatul analizei se exprimă în procente volumetrice: % CO_2, % O_2 și %CO, din gazele arse. Procentul de azot se determină prin diferență.

În aparatele pentru analiza gazelor arse lucrîndu-se la temperatura mediului ambiant, rezultatele analizei se referă la gazele arse uscate.

Determinarea coeficientului de exces de aer se face pornind de la relația de definiție:

$$\varphi = \frac{A_l}{A_0} = \frac{A_l}{A_l - A}$$

Aerul total poate fi calculat în funcție de procentul de azot din gazele arse:

$$A_l = \frac{\%N_2}{100} \cdot V_{us} \cdot \frac{1}{0{,}79}$$

Aerul în exces se determină în funcție de procentul de oxigen din gazele arse, cu observația că oxigenul din gazele arse provine, în cazul arderii incomplete, atît din oxigenul în exces, cît și din oxigenul rămas disponibil prin oxidarea incompletă a carbonului. Deoarece la 1 m^3CO în gazele arse rămîne disponibil $\frac{1}{2}$ m^3O_2, rezultă:

$$A = \frac{\%O_2 - 0{,}5 \cdot \%CO}{100} \cdot V_{us} \cdot \frac{1}{0{,}21}$$

Rezultă că:

$$\%N_2 = 100 - \%CO_2 - \%CO - \%O_2$$

$$\varphi = \frac{100 - \%CO_2 - \%O_2 - \%CO}{100 - \%CO_2 - 4{,}78 \cdot \%O_2 + 0{,}89 \cdot \%CO} \qquad (41)$$

Relația (41) este valabilă pentru combustibilii care nu conțin oxigen și azot, sau care conțin cantități neglijabile din aceste substanțe [1]).

Indicele caracteristic al arderii incomplete este fracția din carbonul conținut în combustibil, care este oxidat incomplet. În procente, fracția de carbon incomplet oxidat este dată de relația:

$$\nu = \frac{\%CO}{\%CO + \%CO_2} \cdot 100\ \% \qquad (42)$$

Pentru o analiză mai amănunțită a unei combustii incomplete este necesar să se facă bilanțul principalelor elemente din compoziția gazelor arse: C, N_2 și H_2 (metoda de calcul este indicată în exemplul numeric).

În tabela 10 este dat procentul de bioxid de carbon din gazele arse, în funcție de excesul de aer, în cazul arderii complete, pentru cîțiva combustibili uzuali.

Tabela 10. Procentul de bioxid de carbon din gazele arse, în raport cu excesul de aer

Combustibilul	$\varphi = A_l/A_0$					
	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
Carbon	21	19	17	15	13	11
Cocs	20	18	16	14	12	10
Cărbune brun .	19—20	17—18	15—16	13—14	11—12	9—10
Huilă	18,5	16,5	14,5	12,5	10,5	8,5
Păcură	17,5	15,5	13,5	11,5	9,5	7,5
Gaz de luminat .	10	9	8	7	6	5
Gaz de generator	18—25	17—24	15—22	13—20	12—19	10—17
Gaz metan . . .	11,73	10,60	9,65	8,82	8,15	—

[1]) Dr. Suciu și Ing. Dobrinescu, Controlul arderii combustibililor petroliferi, Sesiunea științifică Institutul de Petrol și Gaze, București, 1956

În tabela 11 se dau valorile optime de exces de aer pentru cîţiva combustibili uzuali.

Tabela 11. Valoarea lui φ pentru cîţiva combustibili

Combustibilul	φ	Combustibilul	φ
Huilă: alimentare manuală (cu lopata)	1,7 —2	Antracit şi cocs	1,4 —1,5
alimentare mecanică .	1,4 —1,7	Combustibili lichizi, păcură etc.	1,25—1,4
pe grătar mobil . . .	1,35—1,55	Gaze	1,2—1,35
Cărbune brun: grătar mecanic	1,3 —1,4	Cărbune pulverizat	1,25—1,5

Exemplu numeric

Combustia incompletă a unei păcuri. Analiza gazelor arse indică: % $CO_2 = 12{,}2$; % $O_2 = 4{,}2$; % $CO = 1$.

Excesul de aer:

$$\varphi = \frac{100 - 12{,}2 - 4{,}2 - 1}{100 - 12{,}2 - 4{,}78 \cdot 4{,}2 + 0{,}89 \cdot 1} = 1{,}135$$

Fracţia de carbon incomplet oxidat:

$$\nu = \frac{1}{1 + 12{,}2} \cdot 100 = 7{,}58\ \%$$

Exemplu numeric [1]

Arderea incompletă a unui cărbune de compoziţie: 62,36 %C, 5,39 %H_2, 4,79 % S, 1,28 %N_2, 15,5 %O_2, 10,68% cenuşă. Analiza gazelor arse indică: % $CO_2 = 12{,}5$; %CC = = 0,5; % $O_2 = 6{,}4$; % $N_2 = 80{,}6$ (prin diferenţă). Analiza cenuşii evacuate indică 20 % carbon nears în cenuşă (în greutate).

1. Se face bilanţul carbonului, pentru 1 kg combustibil:

Carbon evacuat cu cenuşa: $\frac{0{,}106\ 8}{0{,}8} - 0{,}106\ 8 = 0{,}026\ 7$ kg carbon

Carbon ars în CO şi CO_2: $0{,}623\ 6 - 0{,}026\ 7 = 0{,}596\ 9$ kg carbon

Carbon găsit în 100 kmoli de gaze arse uscate:

$$12{,}5 \cdot 12 + 0{,}5 \cdot 12 = 156 \text{ kg C/100 kmoli gaze.}$$

Volumul gazelor arse uscate:

$$V_{us} = \frac{100 \cdot 0{,}596\ 9}{156} \cdot 22{,}4 = 8{,}57\ \text{m}^3\text{N/kg combustibil.}$$

2. Se face bilanţul azotului:

Azot provenit din combustibil: $0{,}012\ 8$ kg N_2

Azot provenit din aerul de ardere: $0{,}79 \cdot 28 \cdot \varphi \cdot A_0$ kg.

$$A_0 = 4{,}78\left(\frac{0{,}623\ 6}{12} + \frac{0{,}053\ 9}{4} + \frac{0{,}047\ 9}{32} - \frac{0{,}155}{32}\right) = 0{,}3 \text{ kmoli}$$

$$0{,}79 \cdot 28 \cdot \varphi \cdot 0{,}3 = 6{,}62 \cdot \varphi \text{ kg } N_2$$

[1] G. A. Hawkins, Thermodynamics, Ed. Chapman, Londra, 1940

Azot în gazele arse:

$$0{,}806 \cdot 8{,}57 \cdot \frac{28}{22{,}4} = 8{,}65 \text{ kg } N_2$$

Excesul de aer:

$$6{,}62 \cdot \varphi + 0{,}012\,8 = 8{,}65$$

$$\varphi = 1{,}308$$

3. Fracția de carbon incomplet oxidat:

$$\nu = \frac{0{,}5}{12{,}5 + 0{,}5} \cdot 100 = 3{,}85\%$$

Greutatea carbonului ars incomplet (în CO):

$$0{,}038\,5 \cdot 0{,}596\,9 = 0{,}023 \text{ kg C/kg combustibil.}$$

Greutatea carbonului ars complet (în CO_2):

$$0{,}596\,9 - 0{,}023 = 0{,}573\,9 \text{ kg C/kg combustibil}$$

d) **Triunghiul lui Ostwald**

Triunghiul lui Ostwald este o reprezentare grafică a relațiilor dintre fracțiile volumetrice procentuale: % CO_2, % O_2, %CO și excesul de aer φ. Această reprezentare grafică servește pentru controlul arderii unui combustibil dat, folosit un timp îndelungat în aceeași instalație.

Dintre cele patru mărimi rezultate din diagrama lui Ostwald, două: % CO_2 și % O_2, se determină ușor și rapid prin analiza gazelor arse. Din diagramă se pot citi imediat valorile celorlalte două mărimi caracteristice procesului de ardere: φ și %CO.

În cazul unei arderi incomplete, cu exces de aer, a unui combustibil oarecare, procentele de CO_2, CO și O_2, din gazele arse, se determină din relațiile:

$$\%\,CO_2 = \frac{CO_2}{V_{us}} \cdot 100; \quad \%CO = \frac{CO}{V_{us}} \cdot 100; \quad \%O_2 = \frac{O_2}{V_{us}} \cdot 100$$

Observînd că: $$CO_2 + CO = CO_{2\,max}$$

și de asemenea:

$$V_{us} = V_{0\,us} + (\varphi - 1)\ A_0 + \frac{CO}{2}$$

rezultă:

$$\%\,CO_2 = \frac{\frac{\%\,CO_{2\,max}}{100} \cdot V_{0\,us} - CO}{V_{0\,us} + (\varphi - 1)\,A_0 + \frac{CO}{2}} \cdot 100 \qquad (43)$$

$$\% O_2 = \frac{0{,}21\,(\varphi - 1)\,A_0 + \frac{CO}{2}}{V_{0\,us} + (\varphi - 1)\,A_0 + \frac{CO}{2}} \cdot 100 \qquad (44)$$

$$\% CO = \frac{CO}{V_{0\,us} + (\varphi - 1)\,A_0 + \frac{CO}{2}} \cdot 100 \qquad (45)$$

În relațiile (43), (44), și (45) intervin trei mărimi caracterizînd combustibilul, deci cunoscute: $\% CO_{2\,max}$, $V_{0\,us}$, A_0 și două alte mărimi caracterizînd procesul de ardere, deci variabile: CO și φ.

Eliminînd CO între relațiile (43) și (44) se obține

$$\% CO_2 + \frac{\left(\frac{\% CO_{2\,max}}{100} + 2\right) V_{0\,us} + 2\,(\varphi - 1)\,A_0}{V_{0\,us} - 0{,}79\,(\varphi - 1)\,A_0} \cdot \% O_2 =$$

$$= 100\,\frac{\frac{\% CO_{2\,max}}{100}\,V_{0\,us} + 0{,}42\,(\varphi - 1)\,A_0}{V_{0\,us} - 0{,}79\,(\varphi - 1)\,A_0} \qquad (46)$$

Eliminînd CO și $(\varphi - 1)$ între relațiile (43), (44) și (45), se obține:

$$\% CO_2 + 4{,}78 \cdot \frac{\% CO_{2\,max}}{100} \cdot \% O_2 +$$

$$+ \left(1 - 1{,}89\,\frac{\% CO_{2\,max}}{100}\right) \% CO - \% CO_{2\,max} = 0 \qquad (47)$$

α) **Dreapta arderii complete.** Pentru arderea completă $\% CO = 0$. Relația (47) devine:

$$\% CO_2 + 4{,}78 \cdot \frac{\% CO_{2\,max}}{100} \cdot \% O_2 - \% CO_{2\,max} = 0 \qquad (48)$$

care este ecuația unei drepte într-o diagramă de coordonate: $\% CO_2$ și $\% O_2$, intersectînd axa absciselor în punctul de coordonate

$$\% CO_2 = 0 \quad \text{și} \quad \% O_2 = 21 \qquad \text{(punctul } A\text{)}$$

și axa ordonatelor în punctul B (fig. 4)

$$\% O_2 = 0 \quad \text{și} \quad \% CO_2 = \% CO_{2\,max} \qquad \text{(punctul } B\text{)}$$

Scanned with OKEN Scanner

În punctul B, $\%\ O_2 = 0$, deci nu există oxigen în gazele arse, ceea ce nu este posibil decît dacă $\varphi = 1$. În punctul A, proporția de oxigen în gazele arse este egală cu proporția de oxigen din aer, ceea ce nu este posibil decît dacă $\varphi = \infty$.

β) **Drepte de egal** $\%$ CO. În diagrama Ostwald, relația (47) reprezintă un fascicul de drepte XX', de parametru variabil $\%$ CO, paralele cu dreapta AB. Pentru trasarea acestui fascicul este suficient să se găsească intersecțiile dreptelor cu axa ordonatelor:

Introducînd $\%\ O_2 = 0$, în relația (47), rezultă:

$$OX = \%\ CO_2 = \%\ CO_{2\,max} - \left(1 - 1{,}89 \cdot \frac{\%\ CO_{2\,max}}{100}\right) \cdot \%\ CO \qquad (49)$$

γ) **Dreapta arderii fără exces de aer.** Se introduce condiția $\varphi = 1$, în relația (46). Rezultă:

$$\%\ CO_2 + \left(\frac{\%\ CO_{2\,max}}{100} + 2\right) \times$$

$$\times\ \%\ O_2 - \%\ CO_{2\,max} = 0 \qquad (50)$$

Această dreaptă trece prin punctul B și intersectează axa absciselor în punctul C, de coordonate:

$$\%\ CO_2 = 0 \text{ și}$$

$$\%O_2 = 100\,\frac{\%\ CO_{2\,max}}{200 + \%\ CO_{2\,max}}$$

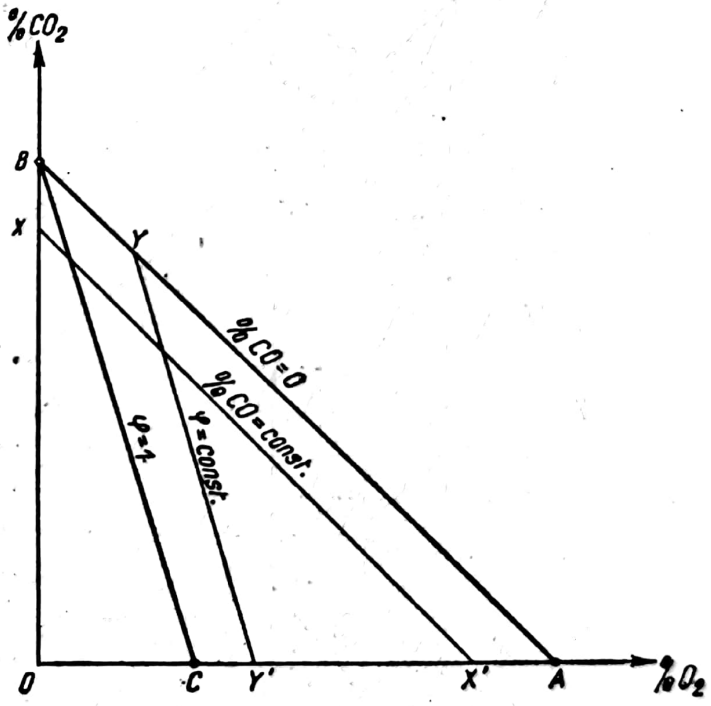


Fig. 4. Triunghiul lui Ostwald.

δ) **Drepte de egal exces de aer.** În diagrama Ostwald, relația (46) reprezintă un fascicul de drepte YY', de parametru variabil $(\varphi - 1)$, concurente în punctul de coordonate: $\%\ CO_2 = -200$ și $\%O_2 = 100$. Acest punct fiind foarte îndepărtat de zona utilă a diagramei, se poate admite cu o bună aproximație că dreptele de egal exces de aer sînt paralele între ele și paralele deci cu dreapta BC. Pentru trasarea fasciculului este suficient să se găsească intersecțiile dreptelor cu axa absciselor.

Introducînd $\%\ CO_2 = 0$, în relația (46), rezultă:

$$OY' = \%\ O_2 = 100\,\frac{\dfrac{\%\ CO_{2\,max}}{100}\,V_{0\,us} + 0{,}42\,(\varphi - 1)\,A_0}{\left(\dfrac{\%\ CO_{2\,max}}{100} + 2\right)V_{0\,us} + 2(\varphi - 1)\,A_0} \qquad (51)$$

În fig. 5 şi fig. 6 sînt indicate triunghiurile lui Ostwald, pentru un cărbune, respectiv pentru un gaz de furnal. Pentru comoditatea gradării, în aceste diagrame s-a înlocuit coeficientul de exces de aer φ, prin inversul lui, factorul de aer:

$$\eta = \frac{1}{\varphi}$$

Exemplu numeric

Combustia unei păcuri de compoziţie: 87,5% C; 11,2% H_2; 0,7% O_2; 0,6%S.
1. Aerul teoretic necesar: 10,8 m^3N.
Cantitatea de CO_2 şi SO_2 în gazele arse: 1,642 m^3N.

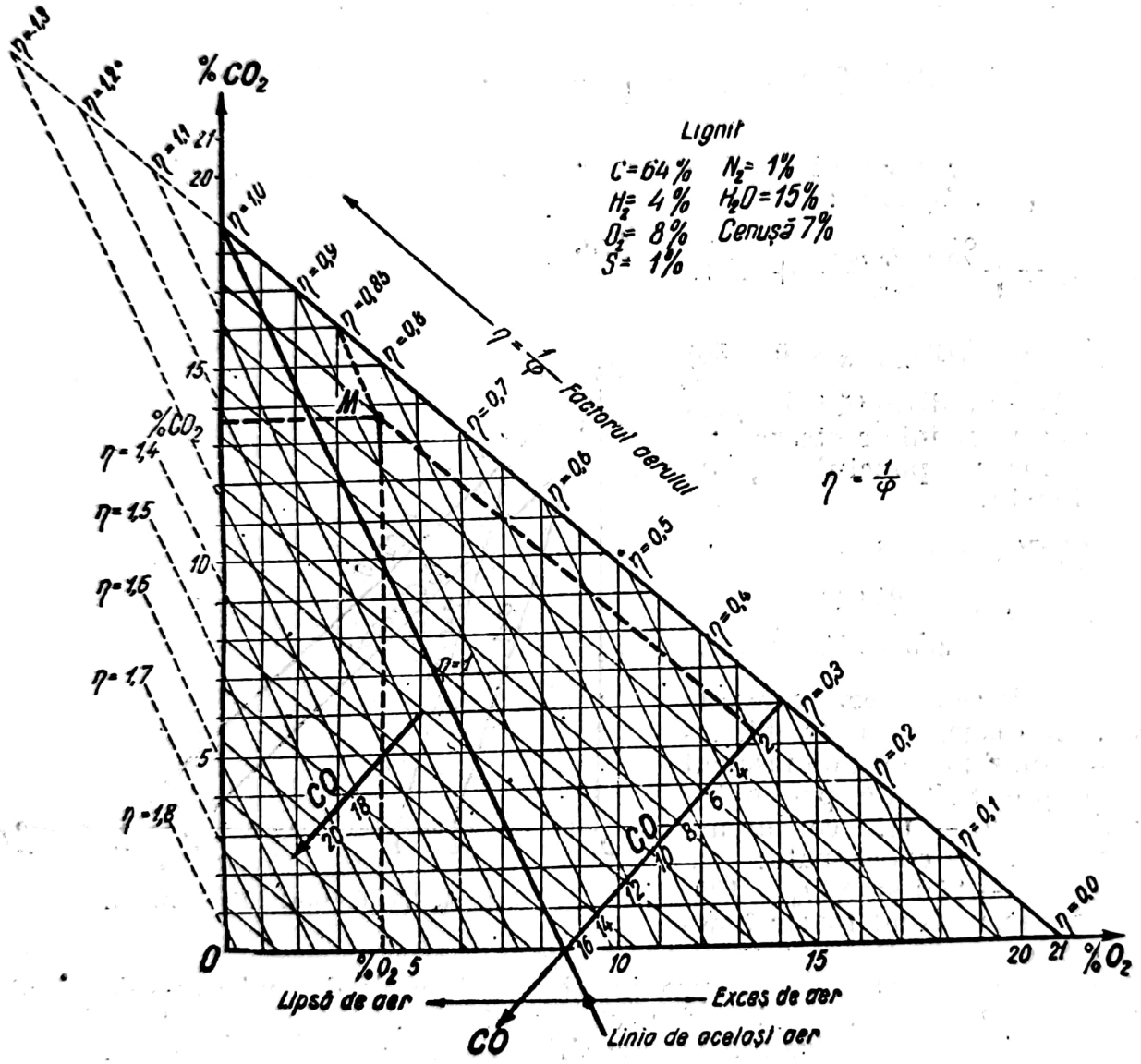


Fig. 5. Triunghiul lui Ostwald pentru un cărbune.

Cantitatea de N_2 în gazele arse:: 8,54 m^3N.
Volumul gazelor arse uscate: 10,182 m^3N.
Procentul maxim de CO_2: 16,15%.
2. Coordonatele punctului A: % $CO_2 = 0$; % $O_2 = 21$.
Coordonatele punctului B: % $CO_2 = 16,15$; % $O_2 = 0$.
Relaţia (49) devine:
OX = % $CO_2 = 16,15 - (1 - 1,89 \cdot 0,165) \cdot$ % $CO = 16,15 - 0,312 \cdot$ %CO

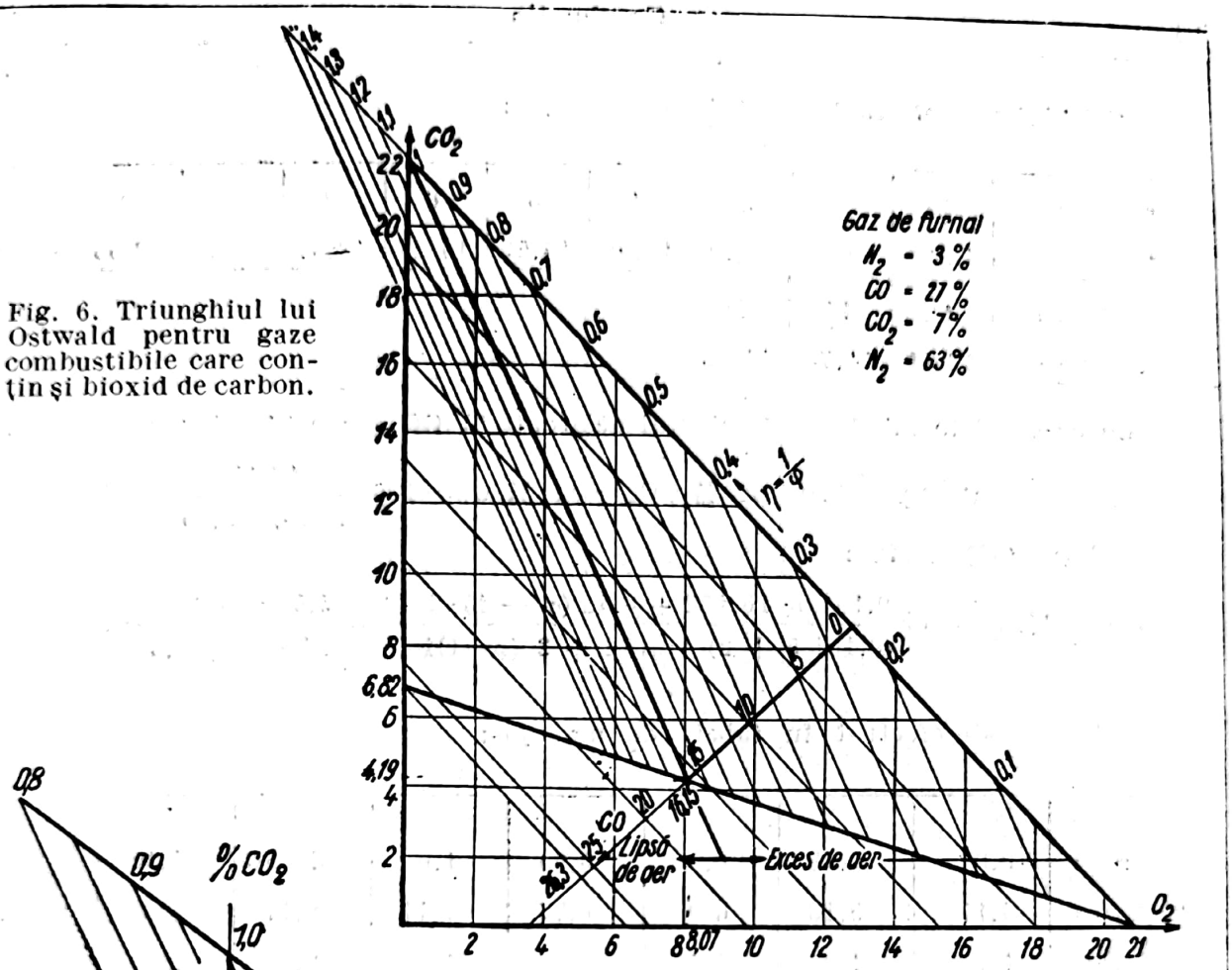


Fig. 6. Triunghiul lui Ostwald pentru gaze combustibile care conţin şi bioxid de carbon.

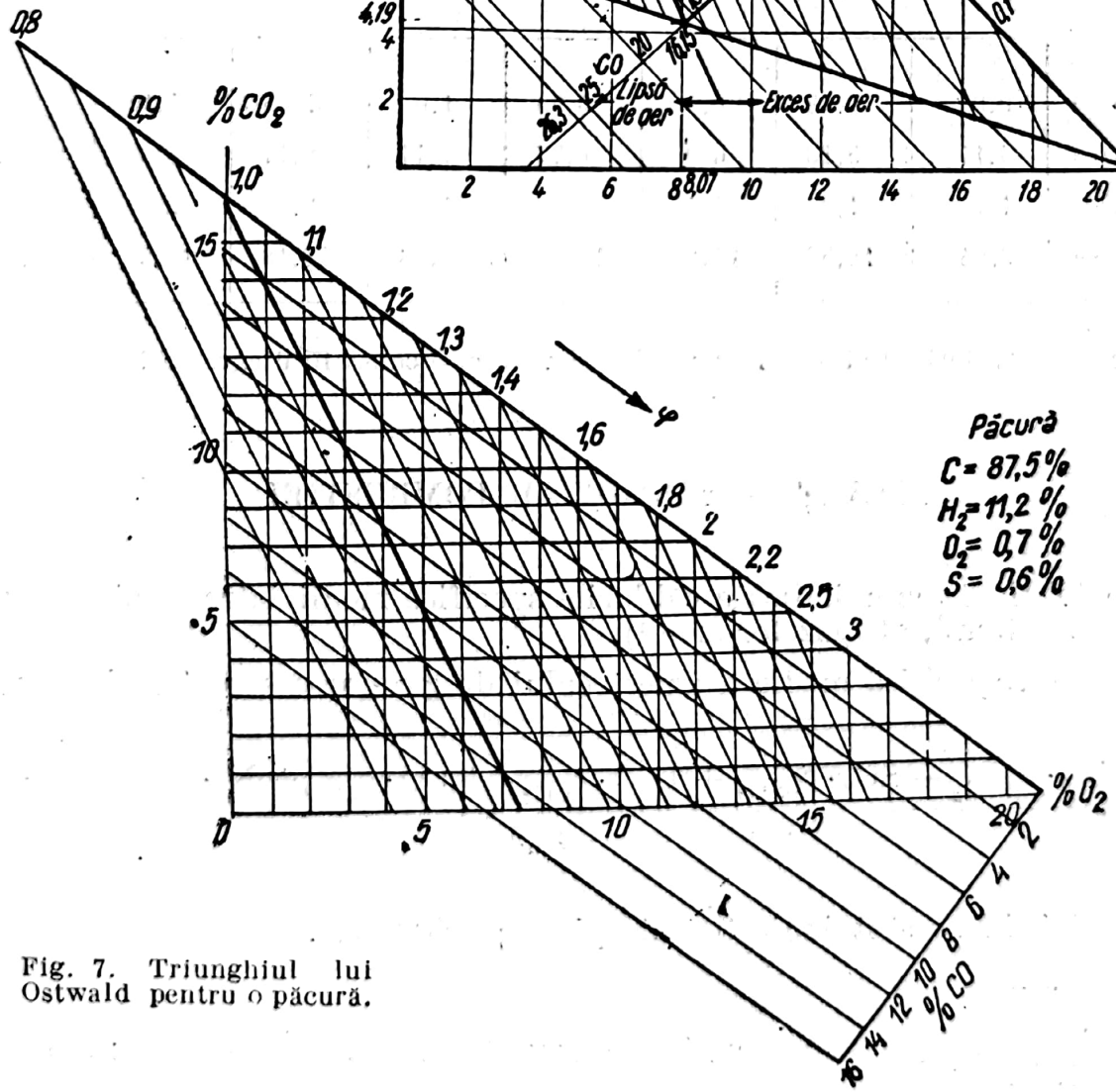


Fig. 7. Triunghiul lui Ostwald pentru o păcură.

Calculul este efectuat în tabela de mai jos:

% CO =	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% CO_2 =	15,84	15,53	15,21	14,90	14,59	14,28	13,97	13,65	13,34	13,03
% CO =	12	14	16							
% CO_2 =	12,41	11,78	11,16							

Cu aceste date este trasat fasciculul de drepte % CO = const în diagrama din fig. 7.

3. Coordonatele punctului C: % $CO_2 = 0$; % $O_2 = 100 \dfrac{16,15}{200 + 16,15} = 7,47$

Relaţia (51) devine:

$$OY' = \%O_2 = 100 \frac{0,161\,5 \cdot 10,182 + 0,42\,(\varphi - 1) \cdot 10,8}{(0,161\,5 + 2)\,10,182 + 2\,(\varphi - 1)10,8} = \frac{4,54\,\varphi - 2,90}{21,6\,\varphi + 0,4} \cdot 100$$

Calculul este efectuat în tabela de mai jos:

φ =	0,8	0,85	0,9	0,95	1,0	1,05	1,1	1,15
% O_2 =	4,17	5,18	6,0	6,77	7,47	8,11	8,67	9,21
φ =	1,2	1,3	1,4	1,5	1,8	2,0	2,5	3,0
% O_2 =	9,64	10,55	11,29	11,93	13,43	14,18	15,53	16,44

Cu aceste valori este trasat fasciculul de drepte φ = const în diagrama triunghiulară.

BILANŢUL TERMIC AL COMBUSTIEI

În tabela 12 sînt indicate căldurile specifice medii între 0 şi t°C, sub presiune constantă, ale gazelor arse [1]).

Căldura specifică medie a amestecului de gaze arse se determină cu relaţia:

$$c_{pm} = \frac{CO_2 \cdot c_{pCO_2} + SO_2 \cdot c_{pSO_2} + H_2O \cdot c_{pH_2O} + CO \cdot c_{pCO} + N_2 \cdot c_{pN_2} + O_2 \cdot c_{pO_2}}{V_{ud}} \tag{52}$$

În tabela 13 sînt indicate entalpiile gazelor arse.

[1] М. П. Вукалович; Термодинамические свойства газов; Машгиз, Москва, 1953.

Tabela 12. Căldurile specifice medii ale gazelor arse c_{pm}, în kcal/m³N·°C

t °C	O_2	N_2	aer	CO	CO_2	SO_2	H_2O
0	0,311 9	0,309 2	0,309 8	0,310 3	0,382 1	0,414	0,356 9
100	0,314 7	0,309 5	0,310 6	0,310 9	0,406 1	0,433	0,359 5
200	0,318 9	0,310 4	0,312 2	0,312 2	0,426 9	0,451	0,363 6
300	0,323 9	0,312 1	0,314 6	0,314 5	0,444 9	0,467	0,368 4
400	0,329 0	0,314 4	0,317 4	0,317 4	0,460 9	0,482	0,373 9
500	0,333 9	0,317 1	0,320 7	0,320 7	0,475 0	0,494	0,379 7
600	0,338 4	0,320 1	0,324 0	0,324 2	0,487 5	0,505	0,385 7
700	0,342 6	0,323 3	0,327 4	0,327 7	0,498 8	0,514	0,392 0
800	0,346 3	0,326 5	0,330 6	0,331 1	0,509 0	0,521	0,398 4
900	0,349 8	0,329 5	0,333 8	0,334 3	0,518 1	0,529	0,405 0
1 000	0,352 9	0,332 4	0,336 7	0,337 4	0,526 3	0,534	0,411 5
1 100	0,355 7	0,335 2	0,339 5	0,340 3	0,533 8	0,540	0,418 0
1 200	0,358 4	0,337 8	0,342 2	0,343 0	0,540 7	0,544	0,424 4
1 300	0,360 8	0,340 4	0,344 7	0,345 5	0,546 9	—	0,430 6
1 400	0,363 1	0,342 7	0,347 0	0,347 9	0,552 6	—	0,436 6
1 500	0,365 3	0,344 9	0,349 2	0,350 1	0,557 8	—	0,442 5
1 600	0,367 3	0,347 0	0,351 3	0,352 2	0,562 6	—	0,448 1
1 700	0,369 3	0,349 0	0,353 2	0,354 1	0,567 1	—	0,453 7
1 800	0,371 2	0,350 8	0,355 1	0,355 9	0,571 2	—	0,458 9
1 900	0,373 0	0,352 5	0,356 8	0,357 6	0,575 0	—	0,463 9
2 000	0,374 8	0,354 1	0,358 5	0,359 2	0,578 5	—	0,468 8
2 100	0,376 4	0,355 7	0,360 0	0,360 7	0,581 8	—	0,473 5
2 200	0,378 1	0,357 1	0,361 5	0,362 1	0,584 8	—	0,477 9
2 300	0,379 7	0,358 5	0,362 9	0,363 4	0,587 6	—	0,482 2
2 400	0,381 3	0,359 8	0,364 3	0,364 7	0,590 2	—	0,486 4
2 500	0,382 8	0,361 0	0,365 5	0,365 9	0,592 6	—	0,490 3

Entalpia amestecului de gaze arse se calculează fie în funcție de căldura specifică medie a amestecului și de temperatură:

$$I = V_{ud} \cdot c_{pm} \cdot t \qquad \text{kcal/m}^3\text{N} \tag{53}$$

fie prin însumarea entalpiilor componenților:

$$I = CO_2 \cdot i_{CO_2} + SO_2 \cdot i_{SO_2} + H_2O \cdot i_{H_2O} + CO \cdot i_{CO} + N_2 \cdot i_{N_2} + O_2 \cdot i_{O_2} \quad \text{kcal/m}^3\text{N} \tag{54a}$$

Tabela 13. Entalpiile gazelor arse *i*, în kcal/m³N

t °C	O_2	N_2	Aer	CO	CO_2	SO_2	H_2O
0	0	0	0	0	0	0	0
100	31,47	30,95	31,06	31,09	40,61	43,32	35,95
200	63,78	62,08	62,44	62,44	85,38	90,21	72,72
300	97,17	93,63	94,38	94,35	133,5	140,3	110,5
400	131,6	125,8	127,0	127,0	184,4	192,7	149,6
500	166,9	158,6	160,4	160,4	237,5	247,2	189,9
600	203,0	192,1	194,4	194,5	292,5	302,7	231,4
700	239,8	226,3	229,2	229,4	349,2	359,8	274,4
800	277,0	261,2	264,5	264,9	407,2	417,2	318,7
900	314,8	296,6	300,4	300,9	466,3	475,8	364,5
1 000	352,9	332,4	336,7	337,4	526,3	534,5	411,5
1 100	391,3	368,7	373,5	374,3	587,2	594	459,8
1 200	430,1	405,4	410,6	411,6	648,8	653	509,3
1 300	469,0	442,5	448,1	449,2	711,0	—	559,8
1 400	508,3	479,8	485,8	487,1	773,6	—	611,2
1 500	547,9	517,4	523,8	525,2	836,7	—	663,8
1 600	587,7	555,2	562,1	563,5	900,1	—	717,0
1 700	627,8	593,3	600,4	602,0	964,1	—	771,3
1 800	668,2	631,4	639,2	640,6	1 028	—	826,1
1 900	708,7	669,8	677,9	679,4	1 093	—	881,5
2 000	749,6	708,2	717,0	718,4	1 157	—	937,6
2 100	790,4	747,0	756,0	757,5	1 222	—	994,3
2 200	831,8	785,6	795,3	796,6	1 287	—	1 051,5
2 300	873,3	824,6	834,7	835,8	1 351	—	1 109,1
2 400	915,1	863,5	874,3	875,8	1 416	—	1 167,3
2 500	957,0	902,5	913,8	914,8	1 482	—	1 225,9

Volumul gazelor arse este calculat în mod normal în m³N, deci pentru temperatura de °C. La o altă temperatură, volumul gazelor arse se determină cu relația:

$$V_{ud,t} = V_{ud} \cdot \frac{273+t}{273} \text{ m}^3 \qquad (54b)$$

Vaporii de apă din gazele arse se condensează cînd sînt răciți sub *punctul de rouă*. În general, gazele arse sînt evacuate din instalațiile de ardere la temperaturi mai mari decît punctul de rouă, astfel încît apa din gazele arse rămîne sub formă de vapori. În cazul unei răciri sub această temperatură, la trecerea prin conducte reci, bioxidul de sulf se va dizolva în apa condensată, atacînd puternic conducta. Cu cît procentul de vapori de apă din gazele arse este mai mare, cu atît punctul de rouă este mai ridicat.

În tabela 14 este indicat punctul de rouă pentru cîțiva combustibili, în funcție de excesul de aer.

Tabela 14. Punctul de rouă al gazelor arse, pentru cîțiva combustibili, în °C

Combustibilul	$p=A_t/A_0$					
	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
Gaz de furnal	32	31	29	28	27	26
Huilă	43	41	38	37	36	35
Păcură	50	47	45	43	41	40
Cărbune brun, 15% apă	51	48	46	44	42	41
Turbă (uscată la aer)	56	53	51	49	47	46
Lemn	58	55	52	50	48	47
Cărbune brun, 37% apă	62	58	56	54	52	50
Cărbune brun, 52% apă	67	63	61	59	57	55
Cărbune brun, 60% apă	72	68	66	64	62	60

a) Temperatura de ardere

Se deosebesc trei temperaturi de ardere: temperatura calorimetrică (t_c), temperatura teoretică (t_t) și temperatura reală (t_r).

Arderea poate să se producă la *presiune constantă*, cum este cazul în instalațiile de ardere deschise, la presiunea atmosferică; la *volum constant*, cum este cazul în bomba calorimetrică; la *volum variabil* și *presiune variabilă*, cazul motoarelor cu ardere internă.

α) **Temperatura calorimetrică** este temperatura pe care o iau produsele de ardere, dacă toată căldura degajată prin arderea combustibilului s-ar consuma numai pentru încălzirea lor.

În cazul arderii la presiune constantă, temperatura calorimetrică de ardere se calculează pornind de la ecuația de ardere pentru unitatea de cantitate de combustibil și principiul întîi al termodinamicii

$$dQ = dU + A \cdot p \cdot dV$$

sau

$$dQ = dI - A \cdot V \cdot dp$$

Deoarece se consideră $p = \text{const}$, rezultă: $dI = dQ$.
Pentru o ardere izocoră, $V = \text{const}$, rezultă: $dU = dQ$.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru un combustibil ars într-un focar obişnuit (deci la presiunea atmosferică constantă), avînd o putere calorifică H_i cunoscută, introdus în focar la temperatura iniţială $t_0 = 0°C$, temperatura calorimetrică rezultă din condiţia:

$$\Delta I = Q$$

în care $Q = H_i$, iar $\Delta I = I_c - I_0 = I_c$, deoarece la 0°C, $I_0 = 0$, conform convenţiei uzuale în ceea ce priveşte originea entalpiei. Examinînd entalpia finală a gazelor arse în funcţie de temperatura calorimetrică, rezultă:

$$t_c = \frac{H_i}{c_{pm} \cdot V_{ud}} °C \tag{55}$$

Dacă temperatura iniţială a combustibilului şi aerului sînt diferite de 0°C, la puterea calorifică a combustibilului se adaugă entalpiile combustibilului şi aerului folosit pentru combustie:

$$I_c = H_i + I_0$$

în care:

$$I_0 = c_{p\,comb} \cdot t_{comb} + A_t \cdot c_{p\,aer} \cdot t_{aer}$$

Rezultă:

$$t_c = \frac{H_i + c_{p\,comb} \cdot t_{comb} + A_t \cdot c_{p\,aer} \cdot t_{aer}}{c_{pm} \cdot V_{ud}} \tag{56}$$

Valorile căldurilor specifice medii ale gazelor arse şi aerului se iau din tabela 12. Pentru combustibilii solizi şi lichizi se consideră următoarele valori: lemne de foc 0,57 — 0,65, huilă 0,33, păcură 0,4—0,5 kcal/kg·°C. Pentru combustibilii gazoşi, căldura specifică se determină ca media căldurilor specifice ale gazelor care formează combustibilul:

$$c_{p\,comb} = c_{p\,CO} \cdot r_{CO} + c_{p\,H_2} \cdot r_{H_2} + c_{p\,CH_4} \cdot r_{CH_4} + \cdots$$

În tabela 15 se indică valorile căldurilor specifice pentru principalii componenţi ai gazelor combustibile.

Tabela 15. Căldurile specifice ale gazelor combustibile c_{pm}, în kcal/m³N·°C

t, °C	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_2H_4	C_2H_2
0	0,304 9	0,370 2	0,527 8	0,728 1	0,986 0	0,436 3	0,446 6
100	0,308 3	0,392 2	0,595 9	0,838 3	1,123 8	0,492 5	0,488 8
200	0,309 8	0,420 1	0,662 7	0,947 1	1,255 4	0,545 2	0,517 0
300	0,310 3	0,450 5	0,727 1	1,043 5	1,378 6	0,596 0	0,540 0
400	0,311 0	0,481 4	0,790 2	1,136 8	1,496 8	0,641 5	0,559 8
500	0,311 7	0,511 2	0,848 5	1,216 6	1,597 6	0,683 9	0,577 1
600	0,312 4	0,540 0	0,902 3	1,297 4	1,699 3	0,722 7	0,592 9
700	0,313 4	0,567 7	0,952 1	1,367 0	1,787 7	0,757 1	0,607 4
800	0,314 5	0,595 7	0,998 6	1,430 3	1,864 9	0,790 1	0,620 9
900	0,315 9	0,621 6	1,041 8	1,488 3	1,938 0	0,819 6	0,633 4
1 000	0,317 4	0,644 7	1,081 8	1,543 2	2,007 2	0,847 2	0,645 1

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu numeric

Combustia unei păcuri de compoziție: 87,5% C, 11,2% H_2, 0,7 % O_2, 0,6%S, cu exces de aer $\varphi = 1{,}3$. Temperatura inițială a aerului de ardere 400°C. Temperatura inițială a combustibilului 60°C. Puterea calorifică $H_i = 10\,180$ kcal/kg.

Cantitatea de aer folosită pentru ardere:

$$A_0 = 10{,}8 \text{ m}^3\text{N/kg}; \quad A_l = 1{,}3 \cdot 10{,}8 = 14{,}03 \text{ m}^3\text{N/kg}.$$

Entalpia aerului, din tabela 13:

$$I_{aer} = 14{,}03 \cdot 127 = 1\,780 \text{ kcal}.$$

Entalpia combustibilului:

$$I_{comb} = 0{,}5 \cdot 60 = 30 \text{ kcal}.$$

Entalpia inițială

$$I_0 = 1\,780 + 30 = 1\,810 \text{ kcal}.$$

Compoziția gazelor arse umede:

$$CO_2 + SO_2 = 1{,}642 \text{ m}^3\text{N}; \quad H_2O = 1{,}253 \text{ m}^3\text{N}$$
$$N_2 = 11{,}100 \text{ m}^3\text{N}; \quad O_2 = 0{,}885 \text{ m}^3\text{N}$$
$$V_{ud} = 1{,}642 + 1{,}253 + 0{,}885 + 11{,}100 = 14{,}88 \text{ m}^3\text{N}$$

Relația (56) nu se poate rezolva decît prin aproximații succesive, deoarece căldura specifică a gazelor arse depinde de temperatura calorimetrică, căutată. Considerînd $t_c = 2\,000$°C, cu datele din tabela 12, se obține:

$$c_{pm} \cdot V_{ud} = 1{,}642 \cdot 0{,}578\,5 + 1{,}253 \cdot 0{,}468\,8 + 11{,}1 \cdot 0{,}354\,1 + 0{,}885 \cdot 0{,}374\,8 = 5{,}804.$$

$$t_c = \frac{10\,180 + 1\,810}{5{,}804} = 2\,065°\text{C}$$

Pentru $t_c = 2\,100$°C se obține:

$$c_{pm} \cdot V_{ud} = 1{,}642 \cdot 0{,}581\,8 + 1{,}253 \cdot 0{,}473\,5 + 11{,}1 \cdot 0{,}355\,7 + 0{,}885 \cdot 0{,}376\,4 = 5{,}826$$

Pentru $t_c = 2\,060$°C va rezulta:

$$c_{pm} \cdot V_{ud} = 5{,}804 + \frac{5{,}826 - 5{,}804}{100} \cdot 60 = 5{,}817.$$

Temperatura calorimetrică exactă:

$$t_c = \frac{10\,180 + 1\,810}{5{,}817} = 2\,058 \text{ °C}$$

β) **Temperatura teoretică.** La temperaturi înalte, peste 1 500°C, bioxidul de carbon și vaporii de apă se descompun:

$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2 - 137\,400 \text{ kcal}$$
$$2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2 - 115\,400 \text{ kcal}$$

și temperatura scade.

Temperatura de ardere calculată ținînd seamă de consumul de căldură datorit disocierii se numește temperatură teoretică de ardere. Valoarea ei este:

$$t_l = \frac{H_i + c_{p\,comb} \cdot t_{comb} + A_l \cdot c_{aer} \cdot t_{aer} - \Sigma Q_{dis}}{c_{pm} \cdot V_{ud}} \qquad (57)$$

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea ΣQ_{dis}, în kcal/kg sau kcal/m³N, se poate determina rapid din relaţia:

$$\Sigma Q_{dis} = (2\,600 \cdot a + 2\,900 \cdot b)\,[1 + 0{,}5\,(a + b)] \qquad (58)$$

în care a şi b sînt fracţiunile disociate de H_2O şi CO_2, din cantităţile totale din aceste substanţe, existente înainte de disociere. În diagrama din fig. 8 se dau aceste valori în funcţie de temperatură [1]).

În tabela 16 se indică temperaturile teoretice de ardere ale cîtorva combustibili.

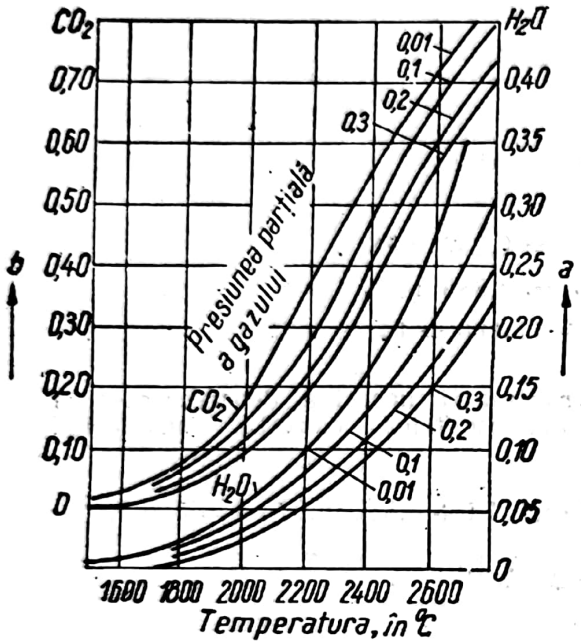


Fig. 8. Disocierea apei şi bioxidului de carbon în funcţie de temperatură.

Tabela 16. Temperatura teoretică de ardere a cîtorva combustibili, considerînd gradul de disociere a gazelor de ardere, pentru coeficientul de aer $\varphi = 1$

Combustibilul	H_i kcal/m³N	t_{teor} °C
Hidrogen	2 570	2 170
Oxid de carbon	3 020	2 050
Metan	8 550	1 960
Acetilenă	13 600	2 310
Gaz de furnal înalt	1 014	1 700
Gaz de generator	1 148	1 650—1 800
Gaz de apă	2 500	2 300
Gaz de cocserie	4 000— 5 000	2 100
Gaz de luminat	5 000	2 150
Turbă (33% apă)	3 800	1 800
Mangal	6 300	1 980
Păcură	9 500—10 000	2 000

Exemplu numeric

Se consideră păcura din exemplul precedent:
Presiunile parţiale ale gazelor înainte de disociere:

$$p_{CO_2} = \frac{1{,}642}{14{,}88} = 0{,}11; \quad p_{H_2O} = \frac{1{,}253}{14{,}88} = 0{,}84.$$

Din fig. 8: $a = 0{,}045$; $b = 0{,}14$

$$\Sigma Q_{dis} = (2\,600 \cdot 0{,}045 + 2900 \cdot 0{,}14)\,[1 + 0{,}5\,(0{,}14 + 0{,}045)] = 571 \text{ kcal/kg}$$

$$t_t = \frac{9\,850 + 2\,139{,}5 - 571}{5{,}804} = 1\,970°C.$$

γ) **Temperatura reală** este temperatura care corespunde indicaţiilor pirometrului. Întrucît parte din căldura degajată prin combustie este transmisă prin convecţie şi radiaţie, temperatura reală este mai mică decît cea teoretică. Valoarea ei se calculează cu relaţia:

$$t_r = \frac{H_i + c_{p\,comb} \cdot t_{comb} + c_{p\,aer} \cdot A_t \cdot t_{aer} - \Sigma Q_{dis} - Q_{trans} - Q_{pierd}}{c_{pm} \cdot V_{ud}} \qquad (59)$$

[1]) Pentru un calcul exact a se vedea: G. Bărănescu, Calculul proceselor de ardere, Ed. Academiei R.P.R., 1955.

în care:

Q_{trans} reprezintă cantitatea totală de căldură transmisă de flacără la pereții camerei de combustie și la produsele supuse încălzirii, în kcal/kg combustibil, sau kcal/m³N combustibil;

Q_{pierd} — cantitatea de căldură pierdută prin arderea incompletă a combustibilului, în kcal/kg sau kcal/m³N.

Temperatura reală se poate determina în funcție de temperatura calorimetrică, prin relația:

$$t_r = \mu \cdot t_c$$

unde μ este un coeficient pirometric care depinde de pierderile obișnuite de căldură și de căldura transmisă prin radiație

$$\mu = \eta_f \cdot (1-\sigma)$$

în care η_f — randamentul focarului, ținînd seama de pierderile de căldură prin pereții focarului. Randamentele uzuale ale focarelor variază între 0,8 și 0,96;

σ — coeficientul de radiație directă, care indică fracția din cantitatea totală de căldură, transmisă prin radiație produselor supuse încălzirii.

Se indică mai jos cîteva valori pentru coeficientul pirometric, pentru combustibili lichizi sau gaze:

Cuptoare de forjă	$\mu = 0{,}66 - 0{,}7$
Cuptoare de laminare	$\mu = 0{,}7 - 0{,}75$
Cuptoare bine izolate și care se deschid rar	$\mu = 0{,}75 - 0{,}85$

Pentru gazele cu putere calorifică mică: gaz de furnal, gaz de generator, obținerea unei temperaturi de ardere ridicate este condiționată, între altele, de preîncălzirea atît a aerului de combustie, cît și a gazului combustîbil.

Temperatura reală din focar crește cu cît crește și cantitatea de combustibil ars în unitatea de timp. Raportînd calculul temperaturii reale la cantitatea de combustibil ars pe oră, B kg/h, într-o cameră de combustie cu o suprafață de radiație S, rezultă:

$$t_r = \frac{B \cdot (H_i + c_{p\,comb.} \cdot t_{comb} + c_{p\,aer} \cdot A_t \cdot t_{aer} - \Sigma Q_{dis}) - q_{rad} \cdot S}{B \cdot c_{pm} \cdot V_{ud}} \qquad (60)$$

Exemplu numeric

Într-un focar se arde un cărbune: $H_i = 7\,500$ kcal/kg, $B = 1\,000$ kg/h, $t_{aer} = 30°C$; $S = 10$ m², $V_{ud} = 12{,}4$ m³N; $c_{pm} = 0{,}36$ kcal/m³N · °C; $q_{rad} = 186\,500$ kcal/m² · h.

Se neglijează entalpia aerului și a combustibilului. Deoarece temperatura de ardere este sub 1 500°C, se neglijează de asemenea disociația. Rezultă:

$$t_r = \frac{1\,000 \cdot 7\,500 - 10 \cdot 186\,500}{1\,000 \cdot 12{,}4 \cdot 0{,}36} \cong 1\,260\,°C$$

Dacă se ard $B = 2\,000$ kg/h combustibil, în același focar, q_{rad} crește la 293 300 kcal/m² · h. Rezultă:

$$t_r = \frac{2\,000 \cdot 7\,500 - 10 \cdot 293\,300}{2\,000 \cdot 12{,}4 \cdot 0{,}36} \cong 1\,350°C$$

deci o creștere de aproximativ 10 %.

Scanned with OKEN Scanner

b) Calculul pierderilor de căldură. Randamentul combustiei

Din puterea calorifică a unui combustibil, numai o fracţiune poate fi utilizată într-un cuptor sau cazan, deoarece se produc pierderi de căldură diferite, depinzînd de construcţia focarului, de supravegherea focului, sau de condiţiile generale de exploatare.

Randamentul unui cuptor sau cazan este dat de relaţia:

$$\eta = \frac{Q_u}{B \cdot H_i}$$

iar căldura pierdută:

$$Q_p = B \cdot H_i - Q_u = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$

sau:

$$\frac{Q_u}{B \cdot H_i} = \eta = 1 - \left(\frac{Q_1}{BH_i} + \frac{Q_2}{BH_i} + \frac{Q_3}{BH_i} + \frac{Q_4}{BH_i} + \frac{Q_5}{BH_i}\right)$$

$$\eta = 1 - (q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5) \qquad (61)$$

în care

Q_u este cantitatea de căldură utilizată în cuptor sau cazan, exprimată în kcal/h. În cazul particular al cazanelor cu abur:

$$Q_u = D\,(i - t)$$

D — debitul de abur al cazanului, în kg/h;
i — entalpia aburului produs, în kcal/kg;
t — temperatura apei de alimentare a cazanului, în °C;
Q_p — suma pierderilor de căldură, în kcal/kg;
Q_1 — pierderea de căldură prin combustibil nears, în kcal/h;
Q_2 — pierderea de căldură absorbită de cenuşa fierbinte, în kcal/h;
Q_3 — pierderi prin radiaţie, convecţie şi prin funingine, în kcal/h;
Q_4 — pierderea de căldură prin gaze nearse, în combustia incompletă, în kcal/h;
Q_5 — pierderea prin căldura sensibilă a gazelor arse evacuate pe coş, în kcal/h.

α) **Pierderile prin combustibilul nears**, în cazul combustibililor solizi, se datoresc resturilor nearse, căzute prin grătar, în cenuşar. Aceste resturi se adună pentru o cantitate de combustibil ars, se omogenizează şi se cîntăresc. Prin analiză se determină conţinutul de carbon nears pentru 1 kg cenuşă:

$$Q_1 = R \cdot C \cdot 8\,100 \quad \text{kcal/h} \qquad (62)$$

în care R este cantitatea de cenuşă, în kg/h;
C — fracţia de carbon nears din cenuşă, în kg/kg.

În general, pierderea de căldură prin combustibil nears variază între 2 şi 3% din puterea calorifică a combustibilului.

β) **Pierderile prin căldura absorbită de cenuşa fierbinte** se pot calcula cunoscînd temperatura şi căldura specifică a cenuşii, temperatura de topire şi căldura de topire, precum şi cantitatea de cenuşă rezultată. Ele sînt sub 2% din puterea calorifică a combustibilului.

γ) **Pierderile prin radiaţie, convecţie**, funingine se determină, în general, folosindu-se valorile obţinute la încheierea bilanţului termic, sau date

Scanned with OKEN Scanner

empirice. În ceea ce privește pierderea prin funingine, ea se poate neglija la instalațiile moderne fiind numai accidentală.

Pierderile menționate mai sus, numite și pierderi reziduale, reprezintă 3—7% din puterea calorifică a combustibilului.

δ) **Pierderile prin gaze nearse în combustie incompletă** sînt datorate mai ales prezenței oxidului de carbon în gazele arse. Fracția din carbonul combustibilului, ars incomplet, se determină în funcție de analiza gazelor arse, cu relația (42).

Cum 1 kg carbon ars complet degajă 8 100 kcal, iar dacă este ars incomplet degajă numai 2 400 kcal, pierderea de căldură pentru 1 kg carbon ars incomplet va fi 5 700 kcal. Rezultă:

$$Q_4 = B \cdot g_C \cdot \frac{\%\ CO}{\%\ CO + \%\ CO_2} \cdot 5\ 700\ \text{kcal/h} \qquad (63)$$

Arderea incompletă a carbonului și apariția oxidului de carbon în gazele arse este datorită unui exces de aer insuficient.

Tot prin ardere incompletă, în special în cazul combustibililor cu conținut mare de hidrocarburi, cînd flacăra este răcită dintr-o cauză oarecare, arde numai hidrogenul, iar carbonul, rămas nears, se depune ca funingine pe părțile metalice ale cazanului sau în canalele de fum.

ε) **Pierderile prin căldura sensibilă a gazelor arse evacuate.** Entalpia gazelor arse ce părăsesc instalația prin coș se numește căldură sensibilă.

Pierderile prin căldura sensibilă a gazelor arse sînt date de suma entalpiilor componenților gazelor arse, la temperatura coșului

$$Q_5 = B \cdot V_{ud} \cdot c_{pm}\ (t_e - t_0) \qquad (64)$$

unde t_e este temperatura la coș, iar t_0 temperatura mediului ambiant, practic considerată 0°C.

Pentru cărbuni cu mai puțin de 10% umiditate se poate folosi relația simplificată

$$q_5 = K \frac{t_e - t_0}{\%\ CO_2}\ \%$$

în care K este o constantă caracteristică combustibilului:

pentru huilă $K = 0{,}65 - 0{,}66$

pentru ligniți $K = 0{,}7 - 0{,}73$.

c) Diagrama *It*

Această diagramă a combustiei reprezintă relația între temperatură și entalpia gazelor arse.

Cu aproximație convenabilă, această diagramă este valabilă deopotrivă pentru combustibilii solizi, lichizi sau gazoși și se bazează pe observația că în combustia teoretică, entalpia pentru 1 m³N gaze de ardere este sensibil aceeași, pentru carbon ca și pentru hidrogen.

Astfel:

— arzînd 1 kg carbon cu aerul teoretic rezultă 1,865 m³N CO_2 și 7,11 m³N N_2 deci 8,975 m³N gaze de ardere, care conțin 8 100 kcal; rezultă că 1 m³N gaze de ardere conține 8 100/8,975 = 903 kcal;

— arzînd 1 kg hidrogen cu aerul teoretic rezultă 11,19 m³N vapori H_2O și 20,96 m³N N_2, deci 32,15 m³N gaze de ardere, care conțin 28 560 kcal

(puterea calorifică inferioară a hidrogenului) ; rezultă că 1 m³N gaze de ardere conţine 28 560/32,15 = 888 kcal.

Diferenţa între aceste valori este de ordinul ±1,7%; de asemenea, căldura specifică a celor două gaze este aproape aceeaşi, abaterea fiind de ordinul ±1,75%.

În diagramă (fig. 9), pe ordonată, sînt trecute valorile entalpiei I, iar în abscisă temperaturile t pentru gazele arse.

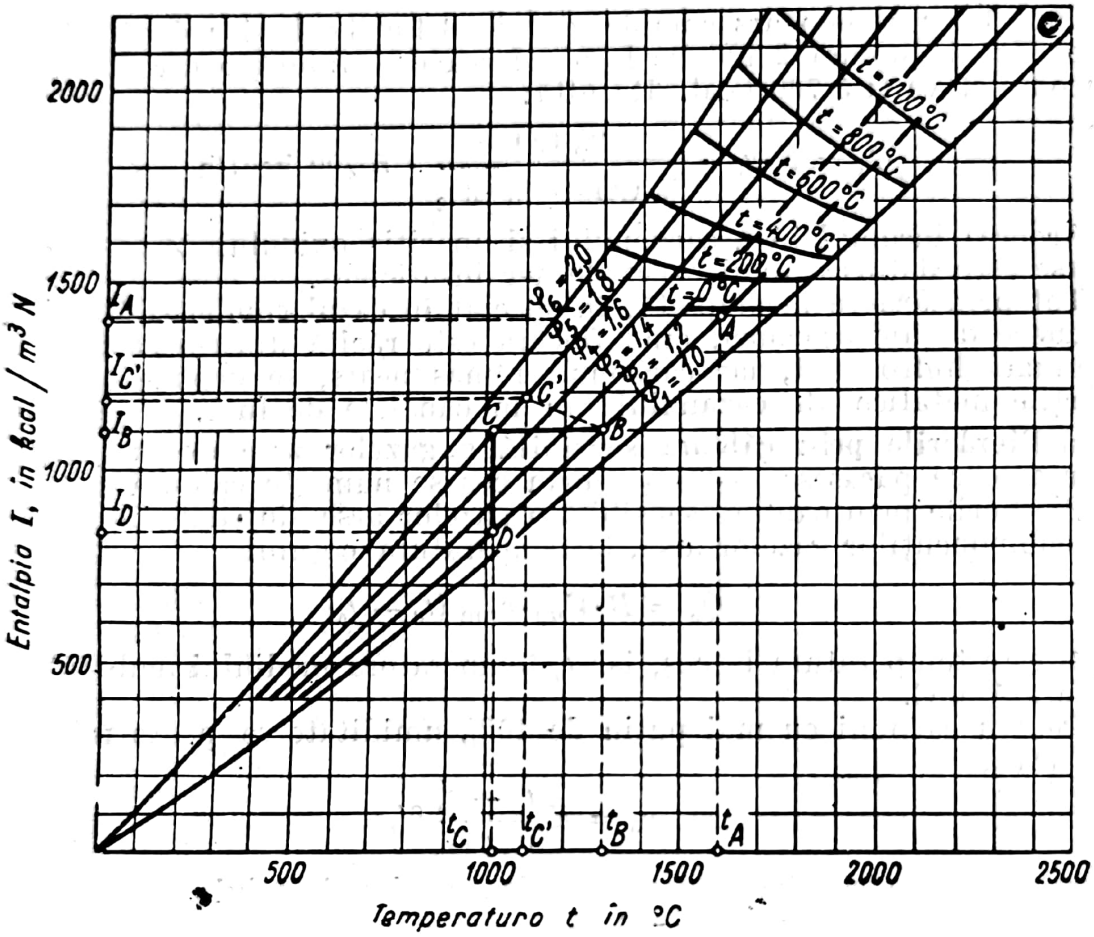


Fig. 9. Diagrama *It* a arderii gazului de generator.

Calculul temperaturii gazelor de ardere şi calculul pierderilor de căldură se simplifică mult folosind diagrama *It*.

Trebuie notat că este vorba de căldura sensibilă a gazelor arse în combustia completă.

Diagrama *It* se alcătuieşte prin calcul pentru fiecare fel de combustibil şi cuprinde pe $I = f(t)$, valoarea lui I fiind exprimată în kcal/kg sau kcal/m³N; familia curbelor $I = f(t)$ pentru diferite excese de aer (φ), adică $t_c = f(t_{aer})$, cum şi în funcţie de preîncălzirea gazelor combustibile şi a aerului $t_c = f(t_{aer}, t_{comb})$.

α) **Determinarea temperaturii calorimetrice de ardere** cu ajutorul diagramei *It*.

Aerul şi combustibilul au temperatura de 0°C. Pe ordonată, din punctul $I_c = H_i$ kcal/kg se duce o paralelă la abscisă. Punctele de intersecţie ale aces-

tei drepte cu diversele valori ale lui φ indică pe abscisă temperatura calorimetrică de combustie.

Aerul și combustibilul sînt preîncălziți. Pe ordonată, din punctul $I_c = H_i + I_{aer} + I_{comb}$ kcal/kg se duce o paralelă la abscisă, pînă la intersecția cu φ-ul corespunzător și se găsește, pe abscisă, temperatura calorimetrică.

β) **Răcirea gazelor de ardere prin cedare de căldură**. Se presupune că gazele de ardere, corespunzător lui φ_2, cedează căldura într-un cuptor, regenerator etc., de la temperatura t_A la temperatura t_B.

Se vor stabili, pe curba φ_2, punctele corespunzătoare lui I_A și I_B, adică A și B, ce caracterizează starea inițială și finală a gazelor. Curba AB reprezintă procesul. Gazele vor ceda căldura $\Delta I = I_A - I_B$ kcal/kg combustibil.

Randamentul procesului va fi:

$$\eta = \frac{I_A - I_B}{I_A} \tag{65}$$

γ) **Răcirea gazelor de ardere prin aspirare de aer.** *Aerul aspirat este rece, cu temperatura de* 0°C. Se presupune că arderea s-a făcut cu φ_2 și prin aspirare de aer suplimentar s-a ajuns la φ_5.

Din punctul B, corespunzător temperaturii inițiale și aflat pe φ_2, se duce o paralelă la abscisă pînă la punctul C, de intersecție cu φ_5. Dreapta BC reprezintă procesul dat. Temperatura scade de la t_B la t_C, iar entalpia rămîne aceeași.

Aerul aspirat este cald și are temperatura t_{aer}. În acest caz, entalpia crește cu valoarea ΔI_{aer} și procesul va avea loc pe curba BC', în care C', aflat pe φ_5, corespunde temperaturii finale a gazelor, deci mai mare decît în cazul anterior.

d) Efectuarea calculelor termotehnice cu ajutorul diagramelor

La efectuarea calculelor ce privesc arderea combustibililor, nu se dispune adesea decît de datele prevăzute de STAS; puterea calorifică a combustibilului, umiditatea, cenușa, conținutul de materii volatile și sulf. Aceste date sînt insuficiente pentru efectuarea unui calcul complet și chiar dacă se dispune de analiza elementară a combustibilului se renunță de multe ori la calcul, deoarece necesită mult timp.

De aceea, în mod obișnuit, calculul arderii combustibilului se efectuează cu ajutorul formulelor aproximative și al diagramelor.

Relația cea mai de seamă care permite efectuarea calculelor aproximative de ardere este proporționalitatea între consumul de aer și puterea calorifică a combustibilului.

Pornind de la prelucrarea statistică a rezultatelor calculelor analitice ale arderii combustibililor, au fost propuse metode grafice.

Cu diagramele [1]) date (fig. 10—14) se pot rezolva, cu exactitate suficientă, problemele ce se pun la arderea combustibililor: determinarea aerului teoretic necesar arderii, A_0, a volumului gazelor arse, $V_{0\,ud}$, pentru combustibilii solizi, lichizi și gazoși. Diagramele 10 și 11 sînt formate din cîte două domenii, *a* și *b*. In domeniul *a*, valorile reale pentru A_0 și ΔV (diferența între

[1]) S. G. Troib, Diagrame pentrů calculul arderii combustibilului, Ed. Energetică, București, 1953.

cantitatea de gaze rezultate din ardere şi cantitatea de aer necesară pentru ardere) se pot obţine cu ajutorul formulelor:

$$A_0 = A_c + 0{,}006\,6 \cdot H_2O\%, \tag{66}$$

$$\Delta V = \Delta V_c + 0{,}012\,4 \cdot H_2O\%. \tag{67}$$

Aceste valori pot fi determinate mai simplu, deşi mai puţin precis, cu ajutorul dreptelor situate în domeniul *b*, care se referă la diferite valori ale procentului H_2O, din combustibil.

Cu diagrama din fig. 15 se poate determina căldura sensibilă a aerului şi a gazului preîncălzit.

Cu diagrama din fig. 16 se calculează coeficientul β de corecţie pentru amestecul de gaz de furnal înalt şi gaz de cocserie (β_{if}) şi pentru gazul mixt (β_g).

Fig. 17 reprezintă diagrama *It* pentru arderea diferiţilor combustibili. Ea permite calculul temperaturii de ardere.

În aceste diagrame, mai sînt adoptate următoarele notaţii:

φ — este coeficientul excesului de aer;

A_l — cantitatea de aer pentru ardere (inclusiv excesul), în m^3N/kg sau m^3N/m^3N;

V_{ud} — cantitatea de gaze rezultate din arderea cu exces de aer, în m^3N/kg sau m^3N/m^3N;

V_A — aer în produsele de ardere, în %;

$i_x = \frac{H_i}{V_{ud}}$ — cantitatea de căldură produsă de reacţiile chimice de ardere completă, în $kcal/m^3N$ gaze arse;

$i_a = \frac{H_a}{V_{ud}}$ — cantitatea de căldură introdusă de aerul preîncălzit, în $kcal/m^3N$ gaze arse;

$i_g = \frac{H_g}{V_{ud}}$ — cantitatea de căldură introdusă de gazul preîncălzit, în $kcal/m^3N$ gaze arse.

Valoarea lui i_x se determină prin calcul. Pentru determinarea lui i_a şi i_g servesc diagramele speciale din fig. 15 şi 16. În diagrama din fig. 16, pe axa absciselor, au fost înscrise rapoartele $\frac{A_l}{V_{ud}}$ şi $\frac{1}{V_{ud}}$, iar pe axa ordonatelor s-a înscris entalpia raportată la 1 m^3N gaze arse.

Deoarece la alcătuirea diagramei din fig. 16 pentru aer şi gaz au fost luate aceleaşi entalpii, pentru introducerea corecţiei referitoare la entalpia gazului preîncălzit, s-a construit diagrama din fig. 17, care are la partea ei inferioară două scări: în stînga, pentru amestec de gaz de furnal şi cocserie, şi în dreapta, pentru gaz mixt.

Pentru gazul de apă este necesar să se introducă o corecţie. În consecinţă, entalpia aerului preîncălzit şi a gazului va fi:

$$i_g + i_a = \beta i_{gc} + i_{ac} \tag{68}$$

Pentru determinarea temperaturii de ardere, precum şi pentru determinarea coeficientului de corecţie β, este necesar să se cunoască conţinutul de aer în exces din gazele arse, care se determină cu ajutorul formulei:

$$V_A = \frac{A_l - A_0}{V_{ud}} \cdot 100\%$$

Scanned with OKEN Scanner

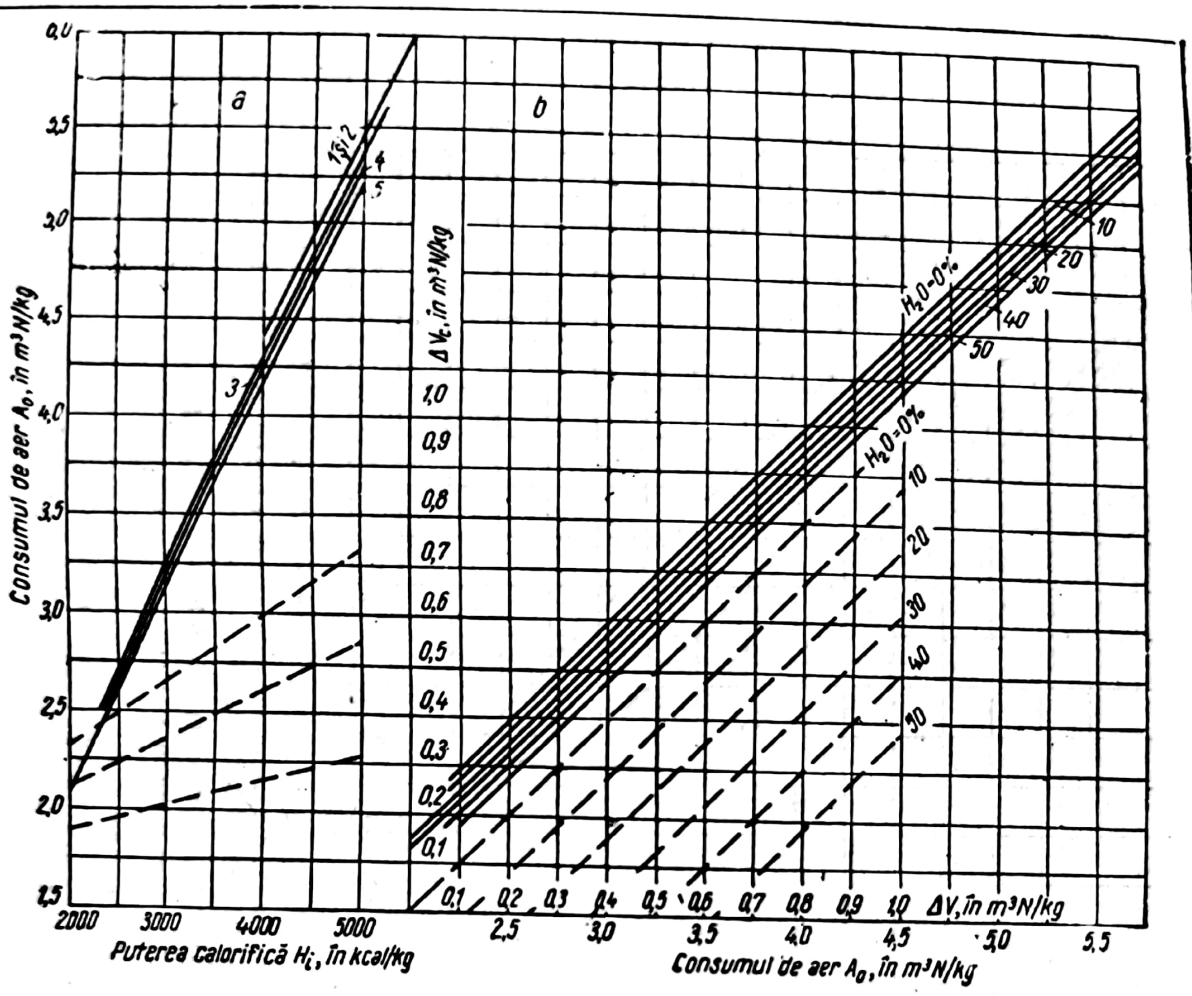


Fig. 10. Diagrama pentru determinarea consumului de aer și a volumului gazelor arse a combustibililor solizi cu $H_i < 5\,200$ kcal/kg:

1 — cocs; 2 — antracit; 3 — cărbuni bruni și huilă; 4 — turbă; 5 — lemne și substituienți vegetali.

——— A_c; – – – V_c.

Corecții pentru umiditate

H_2O%	pentru A_0 0,006 6 · H_2O%	pentru ΔV 0,012 4 · H_2O%	H_2O%	pentru A_0 0,006 6 · H_2O%	pentru ΔV 0,012 4 · H_2O%
1	0,006 6	0,012 4	35	0,231 0	0,434 0
5	0,033 0	0,062 0	40	0,264 0	0,496 0
10	0,066 0	0,124 0	45	0,297 0	0,558 0
15	0,099 0	0,186 0	50	0,330 0	0,620 0
20	0,132 0	0,348 0	55	0,363 0	0,682 0
25	0,165 0	0,310 0	60	0,396 0	0,744 0
30	0,198 0	0,372 0			

$A_0 = A_c + 0{,}006\,6 \cdot H_2O\%$; $\Delta V = \Delta V_c + 0{,}012\,4 \cdot H_2O\%$;

$A_t = \varphi \cdot A_0$; $V_{ud} = A_t + \Delta V$.

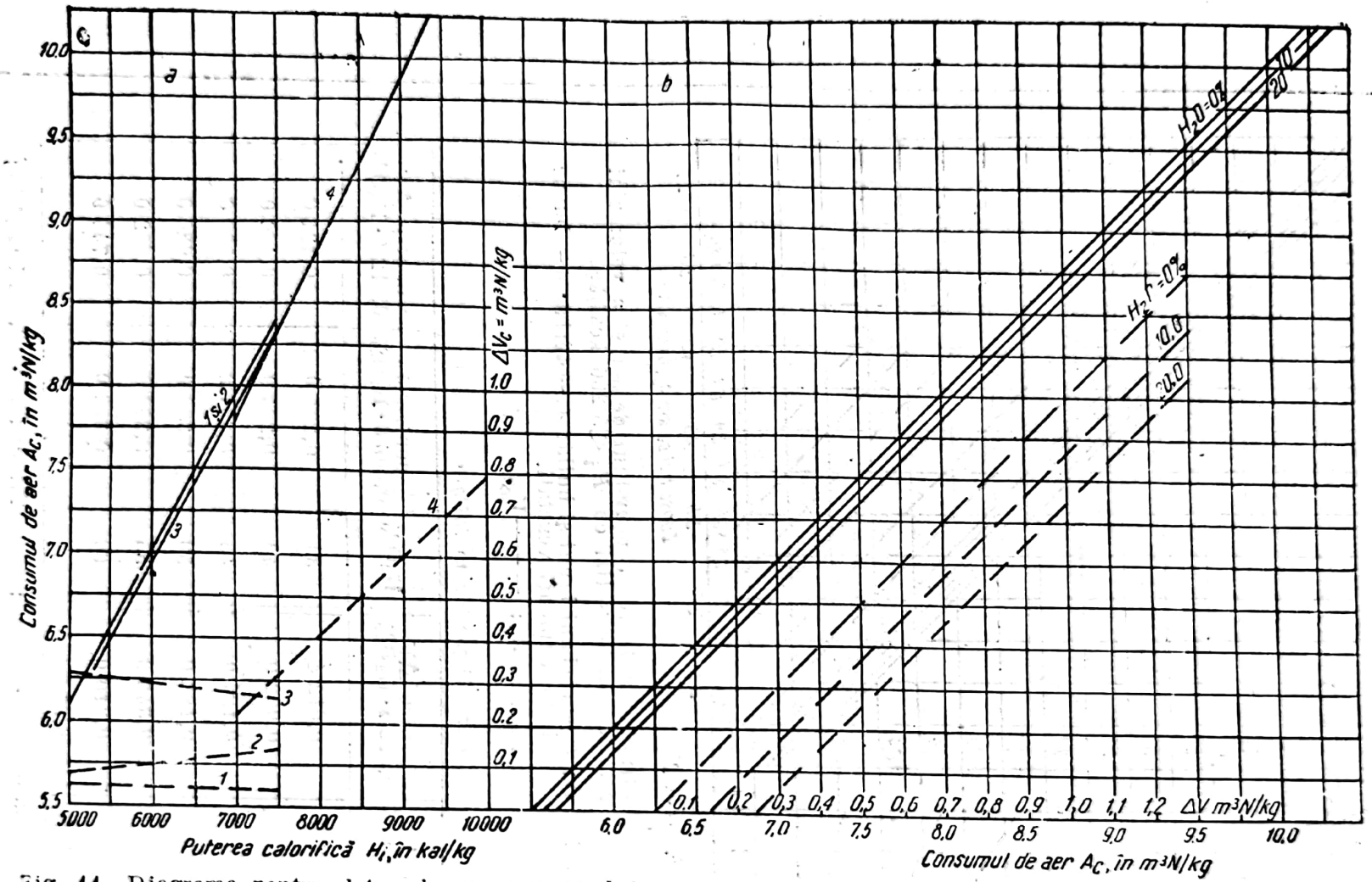


Fig. 11. Diagrama pentru determinarea consumului de aer şi a gazelor de ardere a combustibililor solizi şi lichizi cu $H_i > 5\,200$ kcal/kg:

1 — cocs; *2* — antracit; *3* — cărbuni bruni şi huile; *4* — combustibili lichizi. ——— A_c; – – – V_c.

H_2O%	Corecţii [1]	
	pentru A_0	pentru ΔV
1	0,006 6	0,012 4
5	0,033 0	0,062 0
10	0,066 0	0,124 0
15	0,099 0	0,186 0
20	0,132 0	0,248 0

$A_0 = A_c + 0{,}006\,6 \cdot H_2O\%$;

$A_l = \varphi \cdot A_0$;

$\Delta V = \Delta V_c + 0{,}012\,4 \cdot H_2O\%$;

$V_{ud} = A_l + \Delta V$.

[1]) Corecţiile pentru umiditate prevăzute în tabelă se introduc numai în cazul cînd calculul după diagramă se limitează la determinarea A_c şi ΔV_c.

Scanned with OKEN Scanner

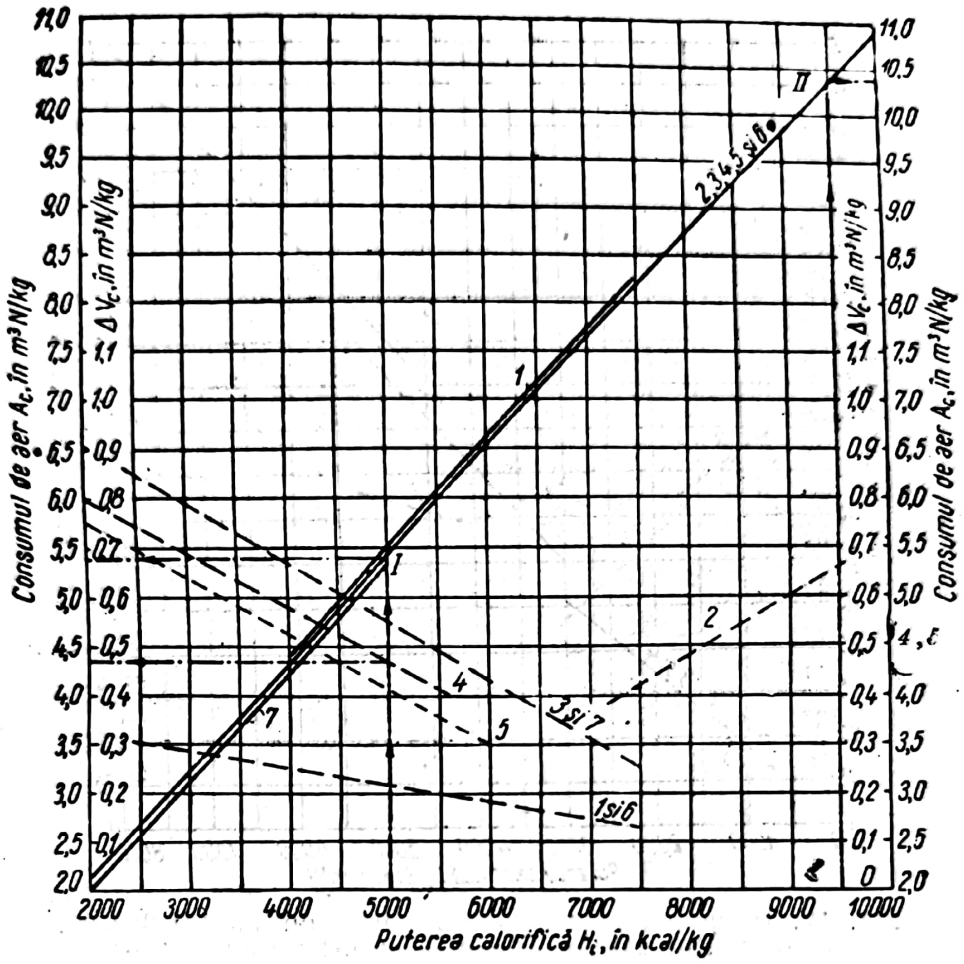


Fig. 12. Diagrama pentru determinarea consumului de aer și a volumului gazelor arse a combustibililor solizi și lichizi:

1 — cocs și antracit; *2* — combustibili lichizi; *3* — huile cu cenușă < 20%; *4* — cărbuni bruni cu cenușă < 20%; *5* — cărbuni bruni și huilă cu cenușă 20 — 35%; *6* — cărbuni și huile cu cenușă > 35%; *7* — substituienți vegetali lemn și turbă.

——— A_c; — — — V_c.

Corecții pentru umiditate

pentru A_0			
H_2O%	0,007 · H_2O%	H_2O%	0,007 · H_2O%
1	0,007	35	0,245
5	0,035	40	0,280
10	0,070	45	0,315
15	0,105	50	0,350
20	0,140	55	0,385
25	0,175	60	0,420
30	0,210		

$A_0 = A_c + 0{,}007 \cdot H_2O\%$;

$A_t = \varphi \cdot A_0$;

$\Delta V = \Delta V_c$;

$V_{ud} = A_t + \Delta V$.

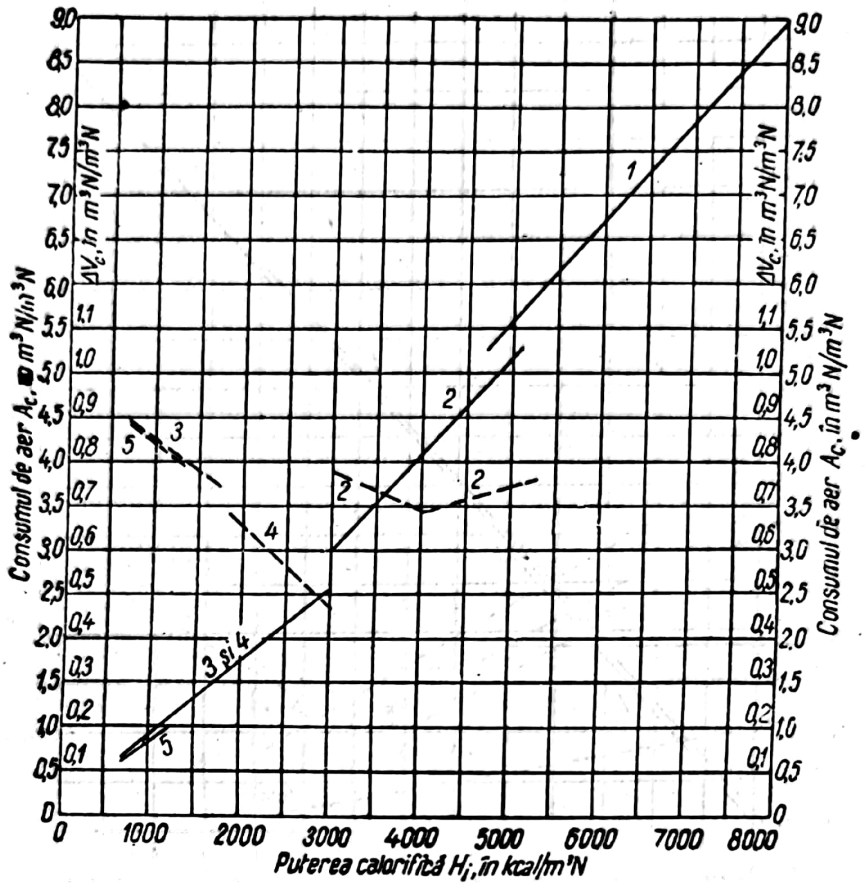


Fig. 13. Diagrama pentru determinarea consumului de aer și a volumului gazelor arse a combustibililor gazoși:

1 — gaze naturale; *2* — gaze de cocserie; *3* — gaze de generator; gaz de generator cu aer și mixt și gaz de furnal cu mangal; *4* — gaz de apă; *5* — gaz de furnal de cocs.

——— A_c; — — — ΔV_c.

Corecții		
pentru A_0		pentru ΔV
Combustibilul	ΔA	
Gaz de generator cu $H_i > 1\,350$ kcal/m^3N	+ 0,03	nu
Gaz de generator cu $H_i = 1\,250 - 1\,350$ kcal/m^3N	0	
Gaz de generator cu $H_i = 1\,250$ kcal/m^3N	— 0,01	
Ceilalți combustibili	0	

$$A_0 = A_c + \Delta A; \qquad \Delta V = \Delta V_c;$$

$$A_l = \varphi \cdot A_0; \qquad V_{ud} = A_l + \Delta V.$$

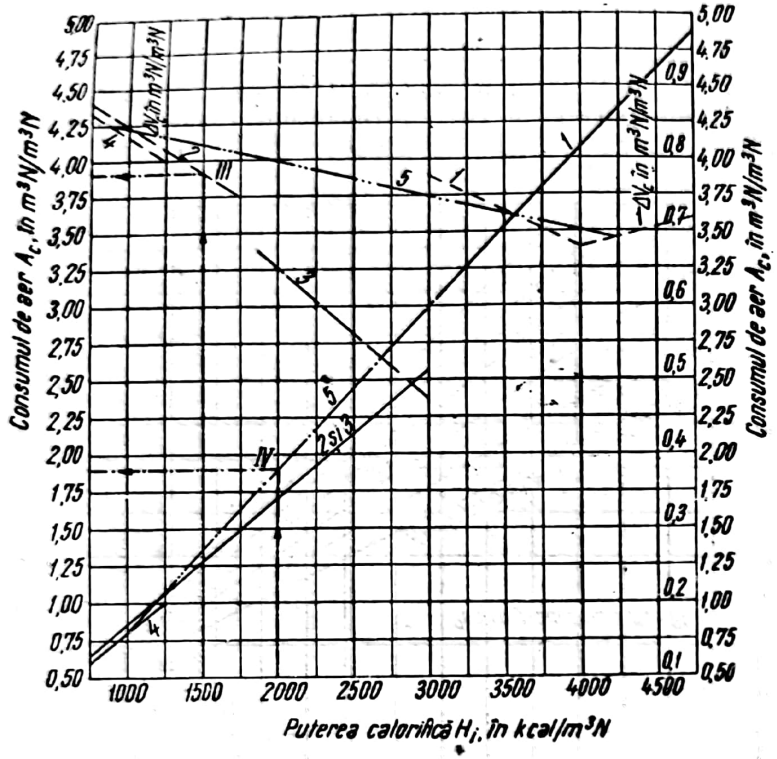


Fig. 14. Diagrama pentru determinarea consumului de aer şi a volumului produselor de ardere a combustibililor gazoşi:

1 — gaze de cocserie; *2* — gaze de generator; gaz de generator cu aer şi mixt şi gaz defurnal cu mangal; *3* — gaz de apă; *4* — gaz de furnal cu cocs; *5* — amestec de gaz de furnal ($H_i = 900$ kcal/m³N) şi gaz de cocserie ($H_i = 4\,200$ kcal/m³N). ——— A_c; ——— V_c.

Corecţii		
pentru A_0		pentru ΔV
Combustibilul	ΔA	
Gaz de generator cu $H_i > 1\,350$ kcal/m³N	+ 0,03	nu
Gaz de generator cu $H_i = 1\,250 - 1\,350$ kcal/m³N	0	
Gaz de generator cu $H_i < 1\,250$ kcal/m³N	— 0,01	
Ceilalţi combustibili	0	

$A_0 = A_c + \Delta A$; $A_l = \varphi \cdot A_0$; $V = \Delta V_c$; $V_{ud} = A + \Delta V$.

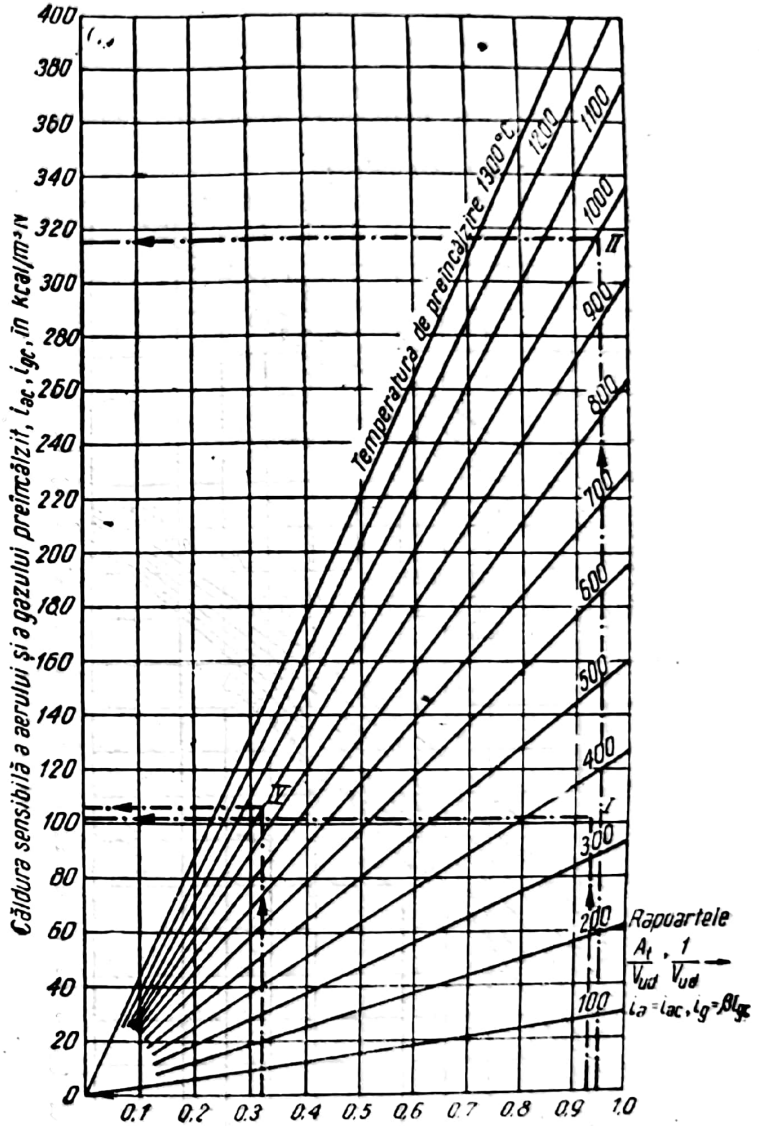


Fig. 15. Diagramă pentru determinarea căldurii sensibile a aerului şi a gazului preîncălzit.

Coeficientul de corecţie β pentru gazul mixt şi pentru amestecul de gaz de furnal înalt şi gaz de cocserie se determină după diagrama 16, iar pentru gazul de apă β=1.

Scanned with OKEN Scanner

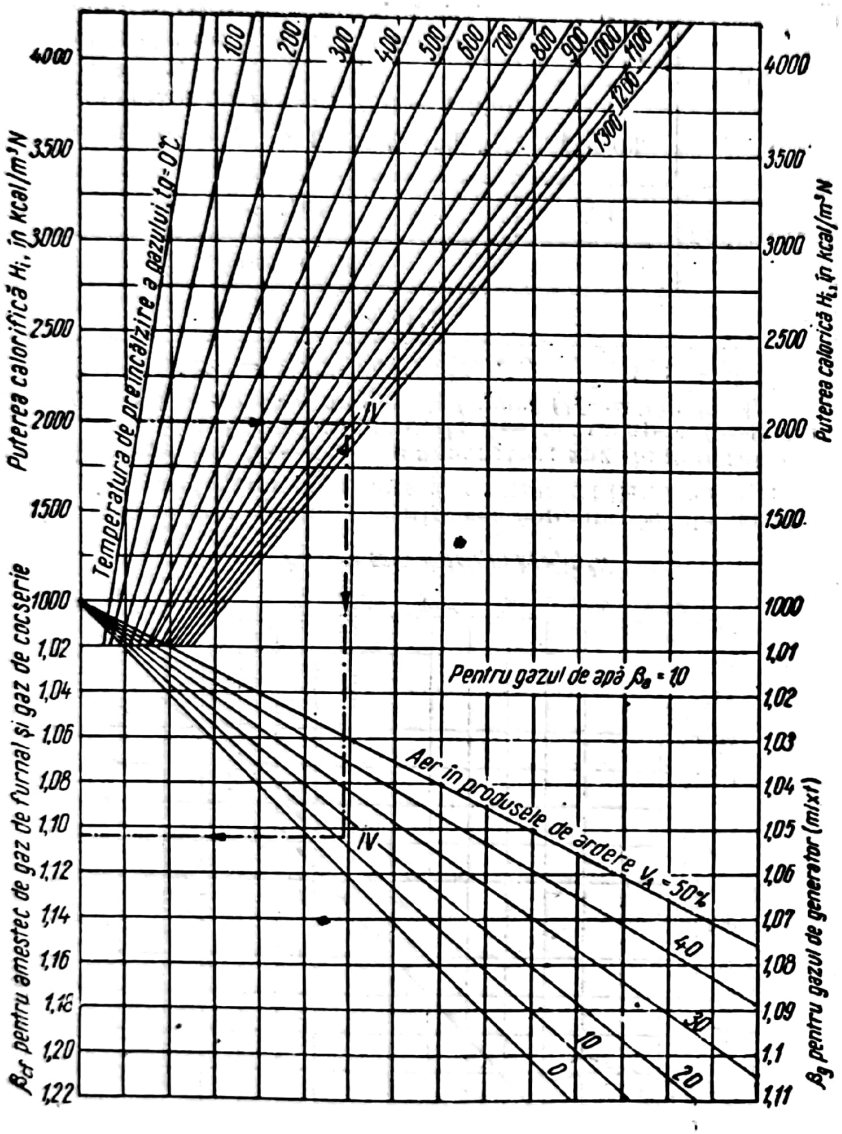


Fig. 16. Diagramă pentru determinarea coeficientului de corecție pentru amestecul de gaz de furnal înalt și gaz de cocserie (β_{if}) și pentru gazul mixt (β_g).

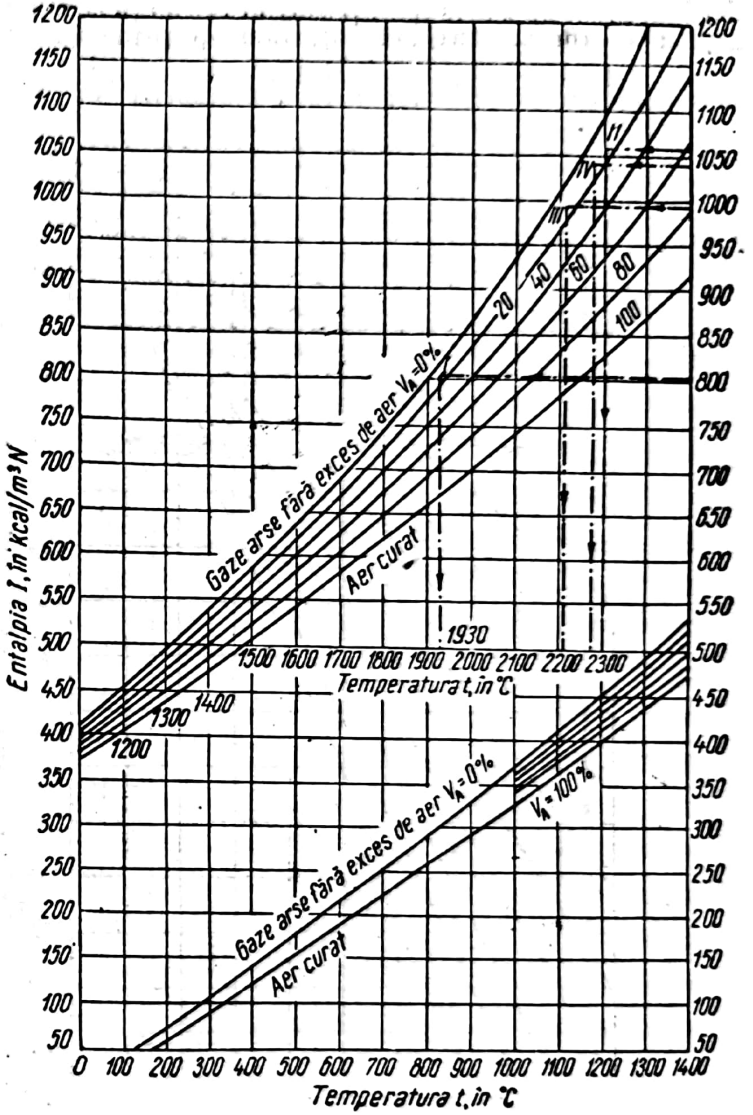


Fig. 17. Diagrama *It* pentru arderea mai multor combustibili.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple de calcul

Exemplul 1. Să se determine A_t, V_{ud} și temperatura calorimetrică de ardere pentru un cărbune brun cu $H_i = 5\,000$ kcal/kg, $H_2O = 20\%$ și cenușa $< 20\%$, în cazul cînd $\varphi = 1{,}2$ și temperatura de preîncălzire a aerului $t_{aer} = 350°C$.

Rezolvare. Pe diagrama din fig. 12 se găsește (punctul *I*):

$$A_c = 5{,}4 \text{ m}^3\text{N/kg} \text{ și } \Delta V_c = 0{,}47 \text{ m}^3\text{N};$$

în consecință:

$$A_0 = A_c + 0{,}007 \cdot H_2O\% = 5{,}4 + 0{,}007 \cdot 20 = 5{,}54 \text{ m}^3\text{N/kg}$$

și

$$\Delta V = \Delta V_c = 0{,}47 \text{ m}^3\text{N/kg}$$

În acest caz:

$$A_t = 1{,}2 \cdot 5{,}54 = 6{,}66 \text{ m}^3\text{N/kg}$$

și

$$V_{ud} = A_t + \Delta V = 6{,}66 + 0{,}47 = 7{,}13 \text{ m}^3\text{N/kg}.$$

Se determină:

$$i_x = \frac{H_i}{V_{ud}} = \frac{5\,000}{7{,}13} = 700 \text{ kcal/m}^3\text{N}.$$

Pentru determinarea lui i_a trebuie să se cunoască $\frac{A_t}{V_{ud}}$:

$$\frac{A_t}{V_{ud}} = \frac{6{,}66}{7{,}13} = 0{,}93.$$

Pentru acest raport și pentru temperatura $t_{aer} = 350°C$ se găsește în diagrama din fig. 15 (punctul *I*):

$$i_a = i_{ac} = 102 \text{ kcal/m}^3\text{N}$$

de unde

$$i_t = i_x + i_a = 700 + 102 = 802 \text{ kcal/m}^3\text{N}$$

Gazele arse conțin un exces de aer:

$$V_A = \frac{A_t - A_0}{V_{ud}} \cdot 100 = \frac{6{,}66 - 5{,}54}{7{,}13} \cdot 100 = \frac{112}{7{,}13} \approx 15{,}7\%$$

Știind că $i_t = 802$ kcal/m³N și $V_A = 15{,}7\%$, se determină, cu ajutorul diagramei din fig. 17, temperatura calorimetrică de ardere (punctul *I*): $t_c \approx 1\,930°C$.

Exemplul 2. Să se determine A_t, V_{ud} și temperatura de ardere pentru o păcură cu $H_i = 9\,500$ kcal/kg și $H_2O = 4{,}0\ \%$, în cazul cînd $\varphi = 1{,}15$, iar $t_{aer} = 1\,000°C$.

Rezolvare. În diagrama din fig. 12 se găsește (punctul *II*):

$$A_c = 10{,}4 \text{ m}^3\text{N/kg} \text{ și } \Delta V_c = 0{,}66 \text{ m}^3\text{N/kg}$$

în consecință:

$$A_0 = A_c + 0{,}007 \cdot H_2O\% = 10{,}4 + 0{,}028 = 10{,}43 \text{ m}^3\text{N/kg}$$

$$\Delta V = \Delta V_c = 0{,}66 \text{ m}^3\text{N/kg}.$$

În acest caz:

$$A_t = 1{,}15 \cdot 10{,}43 = 11{,}99 \text{ m}^3\text{N/kg}$$

și

$$\Delta V_{ud} = A_t + \Delta V = 11{,}99 + 0{,}66 = 12{,}65 \text{ m}^3\text{N/kg}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Rezultă:

$$\frac{A_t}{V_{ud}} = \frac{11,99}{12,65} = 0,95 \text{ m}^3\text{N aer/m}^3\text{N produse de ardere.}$$

Entalpia produselor de ardere fără preîncălzirea aerului:

$$i_x = \frac{H_i}{V_{ud}} = \frac{9\,500}{12,65} = 750 \text{ kcal/m}^3\text{N.}$$

Din diagrama din fig. 15 se găsește (punctul *II*):

$$i_a = i_{ac} = 318 \text{ kcal/m}^3\text{N}$$

deci

$$i_t = 750 + 318 = 1\,068 \text{ kcal/m}^3\text{N.}$$

Gazele arse conțin un exces de aer:

$$V_A = \frac{11,99 - 10,43}{12,65} \cdot 100 \approx 12\%.$$

Din diagrama din fig. 17 (punctul *II*) se găsește că temperatura calorimetrică de ardere este egală cu aproximativ 2 300°C.

Exemplul 3. Să se determine A_t, V_{ud} și temperatura calorimetrică de ardere pentru un gaz mixt cu $H_i = 1\,500$ kcal/m³N, în cazul cînd $\varphi = 1,2$, $t_{gaz} = 900$°C și $t_{aer} = 1\,000$°C.

Rezolvare. În diagrama din fig. 14 se găsește (punctul *III*).

$$A_c = 1,275 \text{ m}^3\text{N/m}^3\text{N și } \Delta V_c = 0,785 \text{ m}^3\text{N/m}^3\text{N.}$$

În consecință:

$$A_0 = A_c = \Delta A = 1,275 + 0,03 = 1,305 \text{ m}^3\text{N/m}^3\text{N}$$

și

$$\Delta V = \Delta V_c = 0,785 \text{ m}^3\text{N/m}^3\text{N.}$$

$$A_t = 1,2 \cdot 1,305 = 1,566 \text{ m}^3\text{N/m}^3\text{N.}$$

$$V_{ud} = 1,566 + 0,785 = 2,351 \text{ m}^3\text{N/m}^3\text{N.}$$

În acest caz:

$$\frac{A_t}{V_{ud}} = \frac{1,566}{2,351} \approx 0,67 \text{ și } \frac{1}{V_{ud}} = \frac{1}{2,351} \approx 0,43$$

Gazele de ardere conțin un exces de aer:

$$V_A = \frac{1,566 - 1,305}{2,351} \cdot 100 \approx 11\%.$$

În diagramele din fig. 15 și 16 se găsește:

$$i_a = i_{ac} = 224 \text{ kcal/m}^3\text{N}; \; i_{gc} = 130 \text{ kcal/m}^3\text{N}; \; \beta_g = 1,037.$$

Prin urmare:

$$i_g = \beta_g \cdot i_{gc} = 1,037 \cdot 130 \approx 135 \text{ kcal/m}^3\text{N}$$

Entalpia gazelor arse fără preîncălzirea aerului și a gazului:

$$i_x = \frac{1\,500}{2,351} = 638 \text{ kcal/m}^3\text{N.}$$

În consecință:

$$i_t = 638 + 224 + 135 = 997 \text{ kcal/m}^3\text{N}$$

ceea ce corespunde unei temperaturi calorimetrice de ardere de 2 210°C (punctul *III*, din diagrama din fig. 17).

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 4. Să se determine A_t, V_{ud} și temperatura calorimetrică de ardere pentru un amestec de gaz de furnal (H_i = 900 kcal/m³N) și gaz de cocserie (H_i = 4 200 kcal/m³N) cu H_i = 2 000 kcal/m³N, în cazul cînd $\varphi = 1{,}2$, t_{gaz} = 1 000°C și t_{aer} = 1 100°C.

Rezolvare. Pentru determinarea lui A_0 și ΔV se utilizează dreptele auxiliare ——··——, ··—— din diagrama din fig. 14, care unesc punctele corespunzătoare gazului de furnal cu H_i = 900 kcal/m³N și gazului de cocserie cu H_i = 4 200 kcal/m³N.

Pe diagrama din fig. 14 se găsește:

$$A_0 = A_c = 1{,}91 \text{ m}^3\text{N/m}^3\text{N}$$

și

$$\Delta V = \Delta V_c = 0{,}8 \text{ m}^3\text{N/m}^3\text{N}.$$

În consecință:

$$A_t = 1{,}2 \cdot 1{,}91 \approx 2{,}29 \text{ m}^3\text{N/m}^3\text{N}$$

și

$$V_{ud} = 2{,}29 + 0{,}8 = 3{,}09 \text{ m}^3\text{N/m}^3\text{N}$$

Prin urmare:

$$\frac{A_t}{V_{ud}} = \frac{2{,}29}{3{,}09} = 0{,}74; \quad \frac{1}{V_{ud}} = \frac{1}{3{,}09} = 0{,}32.$$

Produsele de ardere conțin un exces de aer:

$$V_A = \frac{2{,}29 - 1{,}91}{3{,}09} \cdot 100 \approx 12\%.$$

Din diagramele din fig. 15 și 16 se găsește:

$$i_a = i_{ac} = 276 \text{ kcal/m}^3\text{N}; \quad i_{gc} = 106 \text{ kcal/m}^3\text{N}; \quad \beta_{cf} = 1{,}104.$$

În consecință:

$$i_g = \beta_{cf} \cdot i_{gc} = 1{,}104 \cdot 106 \approx 117 \text{ kcal/m}^3\text{N}$$

Se găsește apoi:

$$i_x = \frac{2\,000}{3{,}09} = 647 \text{ kcal/m}^3\text{N}$$

$$i_t = 647 + 117 + 276 = 1\,040 \text{ kcal/m}^3\text{N},$$

ceea ce corespunde unei temperaturi calorimetrice de ardere de aproximativ 2 270 °C (punctul *IV*, diagrama din fig. 17).

COMPORTAREA LA ARDERE A COMBUSTIBILILOR

Arderea este un fenomen extern de oxidare, în care cantitatea de căldură dezvoltată este suficientă pentru a aduce la starea de reacție o altă cantitate, cel puțin egală, din amestecul încă nereacționat și vecin centrului de reacție, astfel încît fenomenul să se continue în toată masa amestecului fără alt aport exterior de căldură.

Arderea propriu-zisă are loc numai în faza gazoasă, arderea substanțelor lichide sau solide fiind precedată de gazificarea acestora, prin vaporizare sau descompunere termică.

Scanned with OKEN Scanner

Căldura de amorsare a reacţiei este necesară transformărilor fizice (încălzirea amestecului vaporizare etc.), sau chimice (activarea moleculelor, formarea peroxizilor etc.). Din punct de vedere cinetic, transformările au loc cu o anumită viteză, cele fizice depinzînd de condiţiile de transmitere a căldurii, iar cele chimice în funcţie de viteza reacţiilor respective.

a) Arderea gazelor

La temperatura obişnuită, gazele combustibile, în amestec cu aerul sau oxigenul, pot sta oricît împreună, fără să aibă loc vreo reacţie însemnată. Dacă într-un vas închis se încălzeşte un asemenea amestec, la o anumită temperatură, numită temperatura de aprindere, începe reacţia; viteza sa creşte o dată cu degajarea căldurii de reacţie, mergînd pînă la explozie. Pentru amorsarea unei astfel de reacţii de explozie, este suficientă o încălzire locală, de exemplu, o scînteie electrică, ca în cazul aprinderii în motoarele cu explozie.

Dacă amestecul combustibil, care în spaţiu închis arde exploziv, este lăsat să se scurgă printr-un arzător (de exemplu, un bec Bunsen), arderea amestecului are loc cu viteză mai mică şi nu exploziv.

α) **Mecanismul reacţiei de ardere.** Se presupune următoarea succesiune de reacţii, prin disocierea vaporilor de apă din care rezultă ioni de hidrogen şi de hidroxili şi care liberează, mai departe, doi radicali hidroxil, pregătind o reacţie în lanţ:

$$H_2O = H\cdot + OH\cdot - 115\,000 \text{ kcal/kmol}$$
$$H_2 + OH\cdot = H_2O + H\cdot + 11\,000 \text{ kcal/kmol}$$
$$2H\cdot + O_2 = 2OH\cdot + 84\,000 \text{ kcal/kmol}$$

De asemenea, la arderea oxidului de carbon sînt necesare urme de vapori de apă; se presupune că în absenţa totală a acestora arderea nu se produce. Şi aici ionii hidroxil ajută reacţia de ardere:

$$CO + OH\cdot = CO_2 + H\cdot + 24\,000 \text{ kcal/kmol}$$
$$2H\cdot + O_2 = 2OH\cdot + 84\,000 \text{ kcal/kmol}$$

La fel, pentru hidrocarburile gazoase se presupun reacţii intermediare de acelaşi fel; astfel, pentru metan se admite următoarea descompunere termică:

$$CH_4 = CH_3\cdot + H\cdot$$
$$CH_3\cdot = CH_2\cdot + H\cdot$$
$$CH_2\cdot = CH\cdot + H\cdot$$
$$CH\cdot + OH\cdot = CO\cdot + H_2$$
$$CO + OH\cdot = CO_2 + H,$$

şi în flacără s-a găsit spectroscopic radicalul $CH\cdot$ cum şi dicarbonul C_2. Descompunerea poate avea loc şi în modul următor:

$$CH_3\cdot + OH\cdot = CH_2\cdot + H_2O$$
$$CH_2\cdot + OH\cdot = CH\cdot + H_2O$$

Prin arderea metanului se formează mai întîi un produs instabil — metilhidroxidul — care se disociază în apă şi formaldehidă; aceasta din urmă se oxidează mai departe pînă la CO_2 şi H_2O.

Pentru hidrocarburile superioare se admite schema următoare:

$$R - CH_3 + OH\cdot = R - CH_2\cdot + H_2O$$

$$R - CH_2\cdot + O_2 = R - CH_2O_2\cdot + 13\,000 \text{ kcal/kmol}$$

$$R - CH_2O_2\cdot + R - CH_3 = R - CH_2OOH + R - CH_2\cdot + 10\,000 \text{ kcal/kmol}$$

β) **Temperatura de aprindere.** Se numşete *temperatură de aprindere* cea mai mică temperatură la care trebuie încălzit un combustibil în prezenţă de aer sau oxigen pentru ca oxidarea să continue de la sine, fără încălzire exterioară; ea depinde de căldura dezvoltată, cum şi de căldura radiată în unitatea de timp de către sistemul considerat.

Flacăra amestecului aprins are o temperatură mult mai mare decît temperatura de aprindere, ea se numeşte *temperatură de ardere.*

Temperatura de aprindere nu corespunde începutului oxidării care este declanşată cu mult înainte de a apărea flacăra vizibilă.

Apariţia flăcării se poate realiza în două feluri:

— prin flacără din exterior, scînteie etc.;

— prin autoaprindere: în motoarele Diesel, din cauza încălzirii prin comprimare.

În primul caz, flacăra exterioară care produce aprinderea are o energie cu mult mai mare decît energia de activare necesară şi perioada premergătoare arderii este foarte mult scurtată.

Durata perioadei premergătoare arderii cît şi temperatura de autoaprindere depind de o serie de condiţii, dintre care:

— natura combustibilului (conţinutul de oxigen, tendinţa de a forma peroxizi etc.);

— conţinutul de oxigen din amestecul gazos combustibil (respectiv, conţinutul de aer);

— viteza de încălzire a combustibilului;

— efectul catalitic al suprafeţei de contact.

Din aceste cauze şi pentru că nu există o metodă universală admisă, valorile determinate de diferiţi experimentatori prezintă uneori diferenţe pînă la 100°C.

Tabela 17 conţine temperaturile de autoaprindere pentru o serie de substanţe organice.

În vol. II al Manualului inginerului chimist, p. 1991—2 sînt date temperaturile de aprindere ale unor gaze, lichide şi solide în aer sau în oxigen, la presiune atmosferică.

γ) **Viteza de ardere.** Viteza de ardere este cea mai mică viteză cu care se propagă arderea în amestecul combustibil omogen.

Viteza de ardere este dependentă nu numai de combustibilul respectiv, dar şi de: temperatura de aprindere, căldura specifică şi conductivitatea termică a amestecului, proporţia gazelor, temperatura de preîncălzire şi presiunea amestecului.

Sînt două metode mentru determinarea vitezei de ardere: o metodă statică, care măsoară timpul necesar ca flacăra să străbată un tub umplut cu amestec combustibil, şi o metodă dinamică — mai exactă — care foloseşte o relaţie între dimensiunile conului flăcării şi debitul gazului ars.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 17. Temperatura de autoaprindere pentru cîteva substanţe organice

Substanţa	Formula	Raportul între componenţi	Temperatura de autoaprindere °C		Intervalul de aprindere °C
			minimă	maximă	
Antracen	$C_{14}H_{10}$	1:0,71	580	770	190
Naftalină	$C_{10}H_8$	1:0,80	630	700	70
Benzen	C_6H_6	1:1,00	690	720	30
Toluen	C_7H_8	1:1,14	640	730	90
Ciclopentadienă	C_5H_2	1:1,20	510	640	130
Diciclopentadienă	$C_{10}H_{12}$	1:1,20	510	680	170
Tetralină	$C_{10}H_{12}$	1:1,20	420	660	240
Xilen	C_8H_{10}	1:1,25	610	740	130
Octahidroantracen	$C_{14}H_{18}$	1:1,28	315	560	245
Ciclohexadienă	C_6H_8	1:1,33	360	460	100
Hexametilbenzen	$C_{12}H_{18}$	1:1,5	375	640	265
Izopren	C_5H_8	1:1,6	440	590	150
Dialil	C_6H_{10}	1:1,67	330	500	170
Ciclohexen	C_6H_{10}	1:1,67	325	520	195
Decalină	$C_{10}H_{18}$	1:1,80	280	530	250
Ciclohexan	C_6H_{12}	1:2,00	325	520	190
Hexilen	C_6H_{12}	1:2,00	325	540	215
Heptan	C_7H_{16}	1:2,28	300	560	260
Hexan	C_6H_{14}	1:2,34	296	560	264
Pentan	C_5H_{12}	1:2,40	300	580	280
Alcool metilic	CH_4O	1:4:1	500	535	35
Glicol	$C_2H_6O_2$	1:3:1	500	570	70
Alcool etilic	C_2H_6O	1:3:0,5	375	670	295
Alcool propilic	C_3H_8O	1:2,7:0,33	370	590	220
Ciclohexanol	$C_6H_{12}O$	1:2:0,17	350	640	290
Alcool octadecilic	$C_{18}H_{38}O$	1:2,1:0,056	270	580	310

Într-un tub conţinînd un amestec de aer şi gaz de iluminat se aprinde un punct al amestecului. Aprinderea şi combustia se propagă din aproape în aproape cu o viteză de aproximativ 1 m/s, afectînd secţiuni succesive ale amestecului. Căldura degajată prin arderea într-o secţiune se comunică secţiunii alăturate, datorită conductivităţii termice a gazului şi aprinde gazul

Scanned with OKEN Scanner

în această secţiune. Aprinderea începe la aproximativ 560°C şi se desăvîrşeşte la 1 600 — 1 800°C, după proporţiile constituenţilor amestecului. Deoarece conductivitatea termică a gazului este foarte mică (H_2 = 0,000 41; Aer, O_2 = 0,000 057; CH_4 = 0,000 071; CO = 0,000 034, la 0°C, exprimate în cal/cm · s · grd), căderea de temperatură este foarte aproape de zona de ardere (fig. 18).

Dacă se dă amestecului combustibil o deplasare de ansamblu în tub, cu o viteză uniformă, secţiunea de ardere se deplasează cu o viteză egală cu diferenţa dintre viteza de scurgere a gazului şi viteza de aprindere; pentru

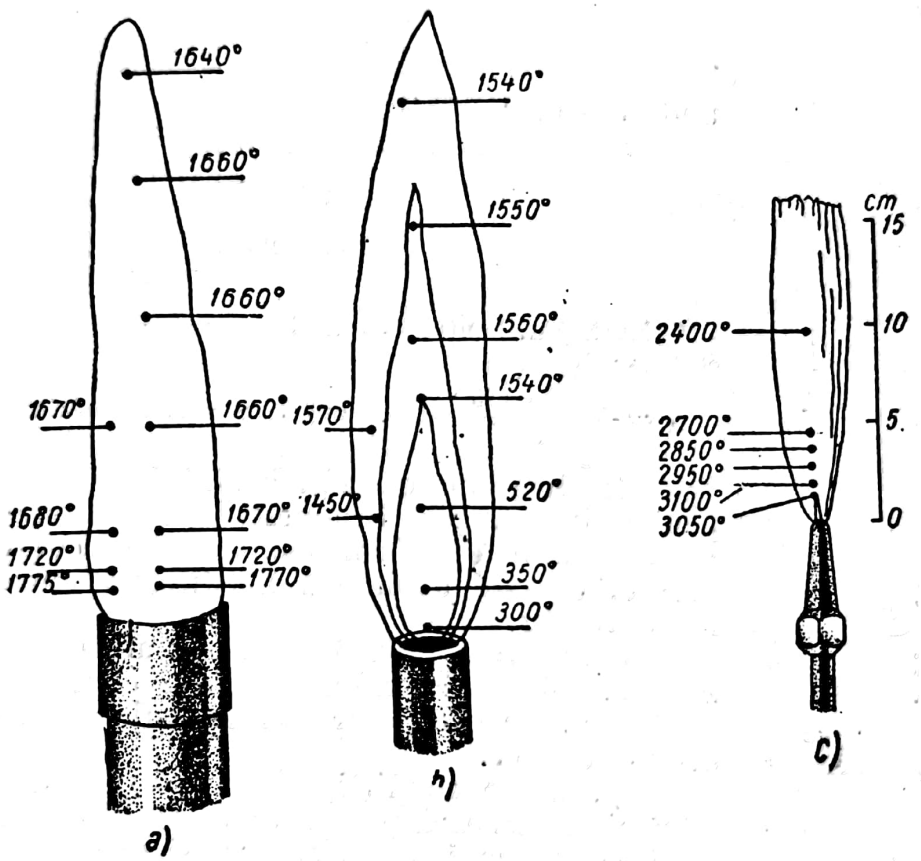


Fig. 18. Repartizarea temperaturilor în diferite flăcări:
a—bec Mecker; *b*—bec Bunsen obişnuit; *c*—flacără oxiacetilenică.

viteze egale se obţine o zonă de combustie staţionară, de ordinul a 1/10 mm grosime, pentru care moleculele suferă o ridicare de temperatură de aproximativ 1 000°C într-un timp foarte scurt (circa 1/100 s).

Prezenţa conului albastru al diferitelor flăcări, în special la becul Bunsen sau Teclu, se explică prin diferenţa de viteză între straturile (filmele) de gaze ce străbat orificiul de ardere al becului. Flacăra este limitată de conul exterior. Spaţiul dintre cele două conuri conţine gaze rezultate din combustia în conul albastru.

Aşadar, spre conul interior arde amestecul cu o anumită viteză, v, în cm/s, care se determină împărţind debitul V prin suprafaţa conului S:

$$v = \frac{V}{S}$$

Debitul V, în cm³/s, este:

$$V = l \cdot \frac{100}{p} \cdot \frac{1\,000}{3\,600} = \frac{1\,000 \cdot l}{36\,p} \qquad (69)$$

unde l este gazul ars măsurat la intrarea în becul Bunsen, în l/h;
p — conținutul de gaz din amestecul de gaz-aer ce se obține în bec, în %.

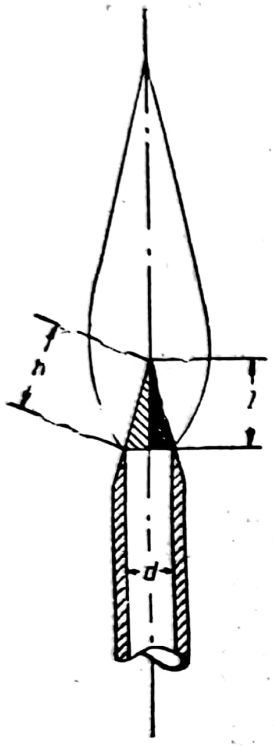


Fig. 19. Conul interior al unei flăcări.

Suprafața conului, S, în cm², este:

$$S = 3{,}14\, d\, \frac{h}{2}$$

unde d este diametrul becului;
h — generatoarea conului interior (fig. 19).

$$h = \sqrt{I_2 + \frac{d^2}{4}} \qquad (70)$$

Exemplu. Pentru $l = 125$ l/h, $p = 25\%$; $d = 1$ cm, $I = 2$ cm se găsește:

$$V = \frac{1\,000 \cdot 125}{36 \cdot 25} = 138{,}8 \text{ cm}^3/\text{s};\ S = 7{,}02 \text{ cm}^2;\ v = 19{,}8 \text{ cm/s}.$$

În diagrama din fig. 20 sînt date vitezele de ardere pentru diferite gaze în amestec cu aerul. Se observă că viteza maximă nu corespunde amestecului teoretic de ardere, ci este deplasată în direcția amestecului mai bogat în gaz.

O mărire a vitezei de ardere are loc prin preîncălzirea amestecului combustibil, așa cum se vede în diagrama respectivă pentru amestecul teoretic al gazului de apă cu aer.

În aceste condiții, temperatura cea mai mare a flăcării se măsoară pentru amestecul teoretic (fig. 21).

Cu cît viteza de ardere este mai mare, cu atît și temperatura reală de ardere va fi mai mare, deoarece pierderile de căldură în afara sistemului vor fi mai mici.

Dacă se arde în aceleași condiții gaz de apă și gaz de cocserie, se constată că flacăra gazului de cocserie este mult mai mare decît a gazului de apă, dar temperatura flăcării este mult mai mică. De asemenea, puterea calorifică este aproape dublă.

Explicația acestei deosebiri provine de la diferența vitezelor de ardere a metanului și oxidului de carbon, și anume: metanul are viteza maximă 37 cm/s, oxidul de carbon — 44 cm/s și hidrogenul — 267 cm/s, încît în amestec gazul de cocserie are viteza de ardere de circa 55 cm/s, iar gazul de apă, circa 170 cm/s.

δ) **Limitele de ardere (de explozie).** Pentru combustibilii gazoși (respectiv vaporii de combustibili lichizi) este important să se cunoască cantitativ amestecul cel mai sărac și cel mai bogat de gaz cu aer, care poate să ardă (carbonul pînă la CO_2 și hidrogenul pînă la H_2O). Procentul de gaz combustibil în amestec se numește *limita inferioară*, respectiv *superioară*, *de ardere* (*de explozie*).

Dacă un amestec stoechiometric de gaz combustibil şi aer se aprinde cu o scînteie electrică, arderea se transmite din aproape în aproape în toată masa gazoasă. Fiecare zonă arzînd trebuie să degaje o cantitate de căldură suficientă pentru ca zona vecină să fie încălzită la temperatura de autoaprindere.

Dacă amestecul conţine un exces de aer, o parte din căldura degajată va încălzi acest exces care nu participă activ la combustie, iar dacă se măreşte progresiv excesul de aer, se atinge o proporţie pentru care cantitatea de

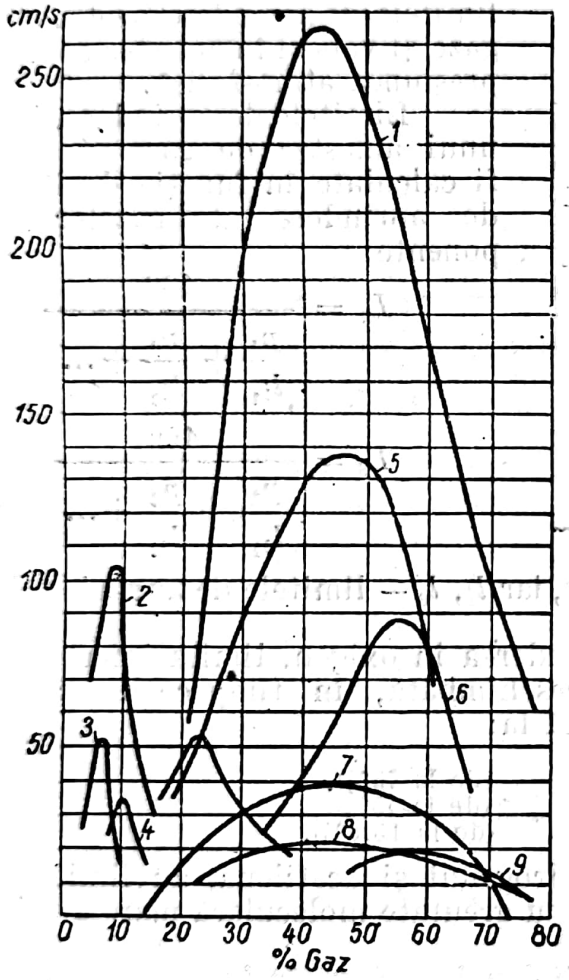


Fig. 20. Viteza de ardere pentru diferite gaze în amestec cu aerul:
1—hidrogen; *2*—acetilenă; *3*—etenă; *4* — metan; *5*—gaz de apă, teoretic; *6* — gaz de iluminat; *7* — oxid de carbon umed; *8* — oxid de carbon uscat; *9* — gaz de generator.

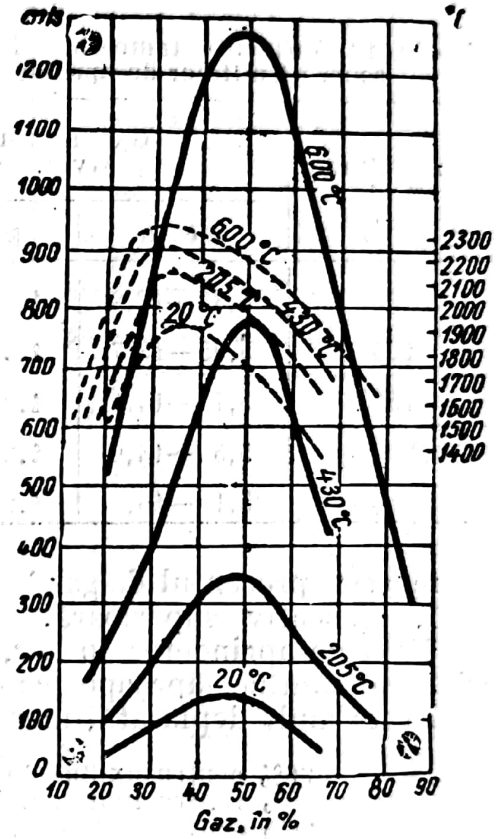


Fig. 21. Viteza de ardere în funcţie de amestecul de combustibil şi temperatura de preîncălzire.

căldură degajată de ardere nu mai este suficientă să încălzească zona următoare pînă la temperatura de autoaprindere. Această proporţie între gaz şi aer reprezintă limita inferioară de ardere.

Fenomenul analog se petrece cînd se măreşte proporţia de gaz combustibil (deci, scade proporţia de aer). La o proporţie anumită — limita superioară de ardere — cantitatea de gaz rămas nears, din lipsă de oxigen, absoarbe atît din căldura degajată, încît zona următoare nu se mai poate încălzi la temperatura de autoaprindere şi flacăra nu se mai propagă.

Aceste limite variază în funcţie de o serie de factori, între care:
— temperatura iniţială a amestecului (preîncălzire);

— recipientul care conţine amestecul combustibil (forma, materialul, dimensiunile);
— natura şi felul aprinderii;
— natura amestecului gazos;
— presiunea amestecului.

Limitele de aprindere sînt mai largi pentru o temperatură mai ridicată a sistemului, deoarece, în acest caz, cantitatea de căldură necesară încălzirii gazului, la temperatura de ardere, este mai mică, ceea ce se vede din tabela 18.

În vol. II al Manualului inginerului chimist, p. 1992—3, se dau limitele de aprindere pentru cîteva gaze şi vapori în amestec cu aer, la presiunea atmosferică.

Tabela 18. Influenţa temperaturii iniţiale asupra limitelor de aprindere

Temperatura °C	Gaz în aer % vol.	
	metan	pentan
20	6,33—12,9	1,53—4,50
100	5,95—13,7	1,44—4,75
150	5,75—14,1	1,39—4,90
200	5,5 —14,6	1,34—5,05
300	5,1 —15,5	1,22—5,35

Limitele de aprindere, L, ale unui amestec de gaze şi aer pot fi calculate în funcţie de limitele de aprindere ale gazelor componente:

$$L_i = \frac{100}{\frac{p_1}{l_{i_1}} + \frac{p_2}{l_{i_2}} + \ldots} \qquad (71)$$

$$L_s = \frac{100}{\frac{p_1}{l_{s_1}} + \frac{p_2}{l_{s_2}} + \ldots} \qquad (72)$$

în care p este procentul de gaz în amestec, iar l_i, l_s — limitele de aprindere inferioară, respectiv superioară.

Faţă de aprinderea în aer, la aprinderea în oxigen, limita inferioară de aprindere rămîne aproape complet neschimbată, în timp ce limita superioară este mult deplasată, mergînd pînă la:

96% pentru oxidul de carbon (de la 75%),
95% pentru hidrogen (de la 75%),
60% pentru metan (de la 13,5%).

Gaze cu reactivitate mare, ca hidrogenul şi acetilena, au limite largi de ardere, pe cînd vaporii de substanţe cu greutate moleculară mare au limite strînse.

În tabela 19 se arată variaţia limitelor de ardere, în funcţie de presiune, pentru cîteva gaze şi vapori.

Se observă o mărire a intervalului de ardere odată cu creşterea presiunii amestecului combustibil. Prin micşorarea presiunii sub aceea atmosferică se produce o îngustare a limitelor de ardere, deoarece scade numărul de molecule conţinute în unitatea de volum, precum şi conductivitatea termică. Sub o anumită presiune — presiunea critică de aprindere — arderea nu mai are loc.

În tabela 20 se dau cîteva valori pentru presiunea critică de aprindere şi temperatura de autoaprindere.

ε) **Arderea detonantă.** Arderea detonantă are loc numai în cazul arderii sub volum constant şi este caracterizată prin aceea că viteza de propagare a fenomenului de ardere este mult superioară vitezei de propagare normală (1 000 — 2 500 m/s, faţă de 25 m/s în cazul normal, în spaţiu închis).

În arderea cu viteză normală, care constituie de fapt o ardere relativ înceată (şi care se mai numeşte şi *deflagraţie*), combustibilul neaprins este

Tabela 19. Limitele de ardere, în funcție de presiune, pentru cîteva gaze și vapori

Gazul	1 at	50 at	200 at	600 at
Hidrogen	11,7—62	10—72	9—74	—
Oxid de carbon, pur	26,3—48,8	19—48,5	17,5—49	14—57
Oxid de carbon, tehnic:				
96,2% CO, 2% H_2, 1,8% N_2	20,7—64,0	15—66	15—69	15—72,5
Gaz de apă: 46% H_2, 51% CO	10—62	10—69,5	12—74	12—78,0
Metan	6,8—12,6	6,8—25,8	6—44	5,6—46 (400 at)
Etenă	6—16	4—50	3—71	—

Tabela 20. Presiunea critică de apridnere, p_a, și temperatura de autoaprindere, t_a

Substanța combustibilă	p_a mm col. Hg	t_a °C	Amestecul	
			teoretic	cel mai inflamabil
			% volum de vapori în aer	
Sulfură de carbon	48	134	6,25	11,0
Acetilenă	60	335	7,4	11,0
Eter	155	190	2,8	5,9
Hexan	240	338	2,2	3,7
Alcool	330	404	6,25	7,0
Acetonă	350	500	5,3	8,0
n-Pentan	390	446	2,6	4,1
Ciclohexan	405	400	2,3	3,1
Cian	530	810	16,7	16,0

adus la temperatura de aprindere prin conductivitate termică, în timp ce în fenomenul de detonare această temperatură este produsă prin compresiune adiabatică, propagată prin unda de presiune pornită de la punctul inițial de aprindere.

Viteza de transmitere a arderii nu va mai fi cea reglată de viteza de transmitere a căldurii și de viteza fenomenelor premergătoare arderii, deoarece aceste fenomene premergătoare sînt în parte efectuate prin comprimarea adiabatică; unda detonantă apare abia după ce o parte din amestecul combustibil a ars normal.

ζ) **Arderea fără flacără**. Dacă în conul de combustie al unui arzător se așază o masă poroasă cu suprafața interioară mare, în măsura în care masa se încălzește, combustia are loc și în interiorul ei, apoi flacăra pătrunde complet în masa poroasă. Combustia continuă fără flacără, în interiorul masei po-

roase, într-un strat subțire de 3—10 mm. În interiorul masei poroase se realizează un amestec perfect între gaz și aer. Prin contactul intim cu suprafața încălzită, transmiterea de căldură (schimbul) se îmbunătățește și se scurtează perioada premergătoare aprinderii, mărind considerabil viteza de ardere.

Folosirea unui asemenea sistem de ardere este arătată în fig. 22.

Combustia fără flacără prezintă o serie de avantaje:

— arderea are loc foarte viu și cu viteză mare, așa încît se poate trece prin arzător o cantitate mare de gaz;

— realizare de temperaturi ridicate și concentrare enormă de căldură în camera de combustie, circa $25 \cdot 10^6$ kcal/m³·h, adică de 100 ori mai mult decît pentru arzătoarele cu flacără;

— economie de combustibil;

— arderea se face cu aer primar iar excesul este neglijabil: $\varphi = 1,..1,05$ față de circa 1,20 cît se folosește la combustia cu flacără; în aceste condiții randamentul combustiei este maxim;

— la temperaturile ridicate ce se obțin, transmiterea de căldură are loc cu randamente superioare;

— instalațiile termice sînt reduse ca dimensiuni.

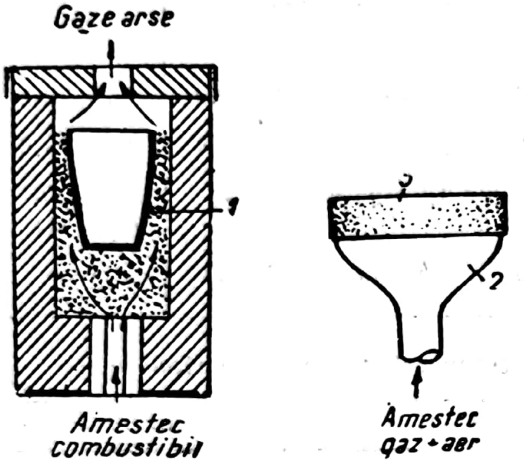


Fig. 22. Arderea fără flacără:
1 — creuzet; *2* — arzător; *3* — masă poroasă.

Există și inconveniente:

— fabricarea maselor poroase ceramice care să reziste temperaturilor atît de ridicate este o problemă dificilă, cu atît mai mult cu cît chiar o tendință de sinterizare ar putea opri complet trecerea amestecului combustibil gazos;

— epurarea gazului de orice suspensii trebuie să fie perfectă, pentru a se evita îmbîcsirea porilor masei ceramice;

— rezistența opusă de masa poroasă trecerii amestecului gazos necesită ventilatoare pentru împingerea amestecului. Viteza de ardere este de ordinul 10 m/s; trebuie îngrijit ca viteza gazului să fie mai mare pentru a se evita întoarcerea flăcării.

b) Arderea combustibililor lichizi

Arderea combustibililor lichizi are loc după vaporizarea prealabilă a lichidului. Vaporii hidrocarburilor cu greutate moleculară mare se descompun în fracțiuni mai simple, care reacționează în reacții înlănțuite ca și la gaze; se produce ruperea moleculelor pînă la gaze simple sau radicali ca CH, OH, H și carbon liber, care pot din nou reacționa cu gazele.

Mecanismul arderii este mult mai complicat decît la gaze, mai ales pentru substanțe cu molecule mari. După raportul între conținutul de C și H_2, arderea are loc cu o viteză variabilă, iar flacăra capătă o culoare cu atît mai galbenă cu cît are mai mult carbon. S-au determinat, pentru 1 cm³ din flacăra unei lumînări, aproximativ $1,3 \cdot 10^8$ particule de carbon, rezultate din descompunerea termică a lichidului (ele au dimensiuni de ordinul a 0,000 3 mm). Dacă în timpul arderii proporțiile între hidrogen și carbon ar rămîne con-

stante, aspectul arderii ar putea fi reprezentat ca în fig. 23. În realitate, combustia hidrogenului are loc mai repede şi raportul se schimbă în favoarea carbonului, flacăra fiind galbenă.

Arderea raţională a combustibililor lichizi necesită o amestecare îngrijită a combustibilului cu aerul de ardere. Randamentul arderii depinde în mare măsură de omogenitatea amestecului între combustibil şi aer; în cazul arderii cu un exces mic de aer, este recomandabil ca amestecul să fie făcut înainte de ardere.

Combustibilul lichid trebuie pulverizat fin pentru a se amesteca perfect cu aerul şi pentru a se uşura vaporizarea, respectiv gazificarea. Gazificarea începe în zona de preîncălzire, dar se deplasează în flacără cu cît picăturile de lichid sînt mai mari, adică pulverizarea mai imperfectă. La vaporizarea fiecărei picături de combustibil, se evaporă în primul rînd părţile constitutive uşor volatile, iar spre sfîrşit, din cracarea părţilor greu volatile iau naştere particulele fine de carbon. Aceste particule ard cu aerul introdus. Dacă însă o picătură de lichid, înainte de vaporizarea completă, a atins un perete fierbinte, vaporizarea şi cracarea au loc instantaneu, iar particulele de carbon nu au timp să ardă, ci se depun sub formă de cocs, care nu mai arde, orice exces de aer s-ar da.

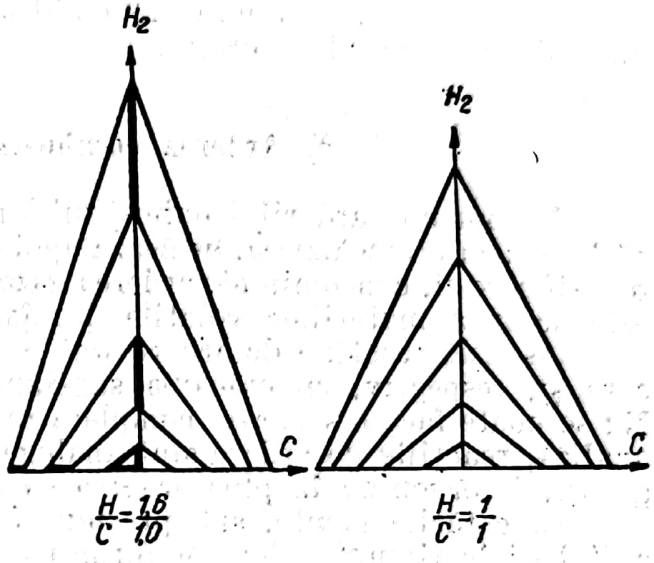


Fig. 23. Viteza de ardere în funcţie de raportul între carbon şi hidrogen.

Combustibilii lichizi prezintă caracteristicile de ardere ale combustibilor gazoşi, dar, în plus, intervin acelea legate de vaporizarea lichidului. Astfel, viteza de ardere este dependentă de viteza de evaporare a lichidului şi de viteza de reacţie a descompunerii termice.

Caracterizarea condiţiilor practice în care aprinderea are loc este dată de:
— temperatura de inflamare;
— temperatura de aprindere;
— temperatura de autoaprindere.

α) **Temperatura de inflamare.** Un lichid combustibil conţinut într-un recipient oarecare prezintă o tensiune de vapori (presiune) dependentă de temperatură. Vaporii ce se degajă pot forma cu aerul un amestec combustibil între limita inferioară şi limita superioară de aprindere. Temperatura corespunzătoare tensiunii de vapori care dă limita de aprindere se numeşte *temperatură de inflamare.*

Temperatura de inflamare corespunde limitei inferioare, în cazul cînd se determină prin încălzirea lichidului (petrol, uleiuri), sau limitei superioare, cînd se determină prin răcire (benzină).

Temperatura de inflamare depinde de condiţiile de experimentare şi dă numai o indicaţie aproximativă asupra pericolului de aprindere.

β) **Temperatura de aprindere.** După arderea vaporilor corespunzători temperaturii de inflamare, tensiunea de vapori a lichidului rămas este mai mică decît a lichidului iniţial şi la această temperatură lichidul nu poate emite în continuare cantitatea de vapori necesară formării unui amestec în limitele de aprindere.

Pentru ca arderea să poată continua după aprindere, este necesar ca lichidul să aibă o temperatură mai ridicată, definită ca *temperatură de aprindere*.

Pentru hidrocarburile pure, diferența între temperatura de inflamare și cea de aprindere este zero dar crește pentru amestecuri.

γ) **Temperatura de autoaprindere**. Se definește ca și în cazul gazelor combustibile și este în legătură cu descompunerea termică a lichidului, fiind cu atît mai mare cu cît lichidul este mai termostabil. Astfel, la parafinele liniare, stabilitatea termică scade odată cu lungimea catenei; în aceeași măsură scade și temperatura de autoaprindere. Ramificarea catenei mărește stabilitatea termică, ceea ce se observă și la hidrocarburile aromatice; deci și temperatura de autoaprindere crește.

c) Arderea combustibililor solizi

Fenomenul arderii combustibililor solizi este mai complex, în sensul că începe cu preîncălzirea, urmează apoi degajarea materiilor volatile, respectiv o gazificare și, concomitent, arderea gazelor rezultate. Temperatura de aprindere este aceea a materiilor volatile degajate.

Așadar, reacțiile de ardere sînt în strînsă legătură cu procesul de gazificare și, respectiv, cu cracarea substanțelor lichide rezultate prin degazare. Nu se poate face o separare completă între ardere și gazificare, dar, în ultima analiză, reacțiile de ardere sînt analoge cu cele de la arderea combustibililor gazoși, intervenind în plus arderea ca atare a carbonului.

Cercetările făcute, sub presiune foarte redusă, (0,05mm col. mercur) au arătat că în timpul arderii se formează concomitent bioxid de carbon și oxid de carbon. Astfel, la 1200 — 1 300°C, cînd procesul are loc după reacția:

$$4C + 3O_2 = 2CO_2 + 2CO,$$

raportul între CO_2 și CO este 1 : 1, iar la temperaturi mai mari, cînd procesul decurge după reacția:

$$3C + 2O_2 = CO_2 + 2CO,$$

raportul este 1 : 2, spre deosebire de ideea admisă, a formării oxidului de carbon numai prin reducerea bioxidului de carbon. Mai departe, în procesul de ardere, sau oxidul de carbon arde cu oxigenul, sau bioxidul de carbon este redus de carbon.

Timpul de reacție depinde de starea suprafeței și mărimea granulelor. Viteza de reacție este cu atît mai mare, cu cît mărimea medie a granulelor este mai redusă.

În fig. 24 se arată, pentru diferite granulații, variația cantității de cărbune ars, în funcție de timpul de ardere. Curbele reprezintă schimbările în raportul de granulație a cărbunelui și anume: *s* reprezintă raportul între dimensiunile ochiului sitei celei mai fine și al celei mai mari, pentru o probă dată.

Arderea cărbunilor pe grătar. Dacă pe grătar se aruncă șarje de granulație diferită, rezultă o ardere neomogenă, întîi a granulelor mici, apoi a celor mari și în raport cu valoarea *s*. Cu cît *s* este mai mic, cu atît diferența între mărimea granulațiilor este mai mare.

Înălțimea șarjei pe grătar este legată de întinderea suprafeței de ardere; în general, viteza de reacție crește cu această înălțime, aerul de combustie fiind obligat să străbată în înălțime o suprafață mai mare de contact cu combustibilul. Mărind viteza aerului și producînd vîrtejuri, se asigură înlăturarea și

arderea peliculelor de gaze aderente la suprafaţa combustibilului, ceea ce măreşte viteza de reacţie. Există o viteză limită peste care praful de cărbune este antrenat şi pluteşte deasupra grătarului. Deşi în aceste condiţii, suprafaţa de ardere este mai mare, totuşi viteza relativă a grăuntelui în raport cu aerul îi este nefavorabilă. Viteza aerului în planul grătarului depinde de suprafaţa liberă a grătarului, iar aceasta este în funcţie de mărimea granulelor şi de înălţimea şarjei de cărbuni; viteza aerului creşte cînd arderea înaintează şi scade cînd cărbunii au tendinţa de aglomerare.

Pentru a menţine la minimum excesul de aer, trebuie să se cunoască, pentru fiecare cărbune, în care fază de trecere pe grătar arde fiecare component, şi ce cantitate de aer este necesară pentru fiecare stadiu al arderii.

Prin înaintarea pe grătar a încărcăturii de cărbuni, intervine încălzirea prin radiaţie, de la pereţi sau de la gazele arse, şi prin convecţie, de la aerul preîncălzit. La aproximativ 100°C, cărbunele pierde umezeala; în acest timp se produce o stagnare în urcarea temperaturii. Crescînd temperatura, înainte de apariţia flăcării, începe o oxidare la suprafaţa solid-gaz. Moleculele de combustibil cu conţinut mare de oxigen reacţionează la temperaturi joase, cu liberare de oxigen sau formare de peroxizi. Aceste procese chimice au loc fără o flacără vizibilă şi ridică temperatura, pînă cînd începe descompunerea în vapori şi gaze (început de pirogenare). Componenţii volatili rezultaţi se ridică deasupra patului (stratului) de cărbuni şi se aprind, arzînd cu flacără luminoasă.

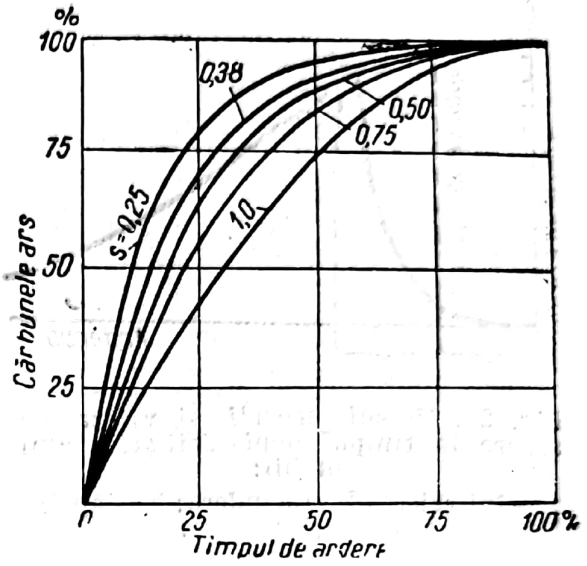


Fig. 24. Variaţia cantităţii de cărbune ars în funcţie de timpul de ardere, pentru diferite granulaţii.

În acest mod, o bună parte a arderii are loc în spaţiul de gaze deasupra stratului de cărbune; această ardere are loc ca o reacţie omogenă de gaze, cu viteză mare, atît timp cît există suficient aer secundar.

Arderea cărbunilor bogaţi în materii volatile necesită o cantitate mare de aer secundar, pentru a se evita formarea funinginei în gazele arse.

Prin separarea gazelor şi a produselor sub formă de vapori şi arderea lor în afara patului de combustie, cărbunele sărăceşte în hidrogen şi oxigen. Prin dispariţia acestor componenţi care măresc viteza de ardere, reacţia devine mai lentă şi, pe ultima parte a unui grătar mobil, arde numai reziduul solid — cocsul. Partea aceasta, cea mai lentă a arderii, stabileşte viteza de ardere şi solicitarea grătarului.

În fig.25 se arată schematic mersul arderii şi viteza de ardere în timpul deplasării grătarului mobil. În perioada premergătoare aprinderii, viteza de ardere este foarte mică, iar după aprindere creşte brusc, prin arderea materiilor volatile degajate, după care scade, devenind minimă, pentru arderea cocsului format pe grătar.

Viteza de degazare şi diferenţa de viteză între arderea cărbunelui şi a hidrogenului depind de mărimea temperaturii de autoaprindere la care se produce flacăra. Unii autori recomandă ca, în locul acestei temperaturi, să se supravegheze curba de ardere care rezultă din procesul de ardere. Această

curbă, care arată ridicarea temperaturii de la începutul încălzirii, caracterizează combustibilul mai mult decît punctul de aprindere. Sînt combustibili cu acelaşi punct de aprindere şi care au, totuşi, curbe diferite de ardere.

Viteza de ardere este cu atît mai mare cu cît este mai mic conţinutul de apă (umiditate) al combustibilului, şi este cu atît mai mare, cu cît temperatura de preîncălzire a aerului şi a combustibilului este mai mare. Viteza curentului de aer este mărginită de limitele de aprindere, deoarece, sub o limită a lipsei de aer şi peste o limită a excesului de aer, aprinderea nu se mai produce.

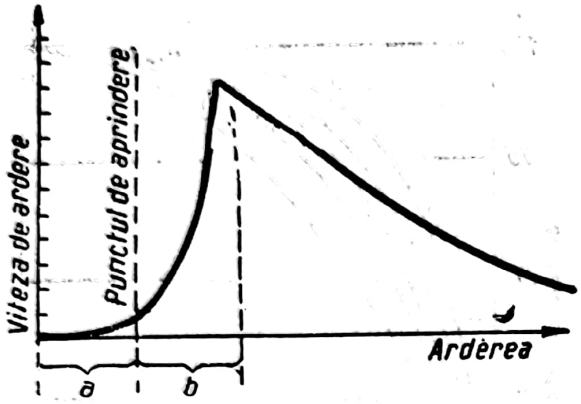


Fig. 25. Mersul arderii şi viteza de ardere în timpul deplasării grătarului mobil:

a — întîrzierea la aprindere; *b* — aprinderea şi arderea.

În afară de condiţiile aerodinamice şi modul încărcării, grătarul este condiţionat de starea fizico-chimică a cărbunelui. Această diferenţiere, datorită naturii cărbunelui de origini diferite, condiţionează neapărat o cercetare experimentală a comportării pe grătar înaintea altor influenţe posibile.

În perioada de degazare, accesul aerului primar trebuie dozat pentru fiecare zone a grătarului, iar la grătarul mobil se împarte suprafaţa acestuia în zone de grătar care permit să se aducă cantităţi diferite de aer, independent de la o zonă la alta.

S-a studiat, pentru diferiţi cărbuni, comportarea la ardere în funcţie de timpul de ardere şi s-au stabilit aşa-numitele linii caracteristice care arată neregularitatea arderii.

Fig. 26 indică liniile caracteristice pentru arderea unei huile grase. Curba *a* arată cantitatea de cărbune ars în unitatea de timp, în g/s, în funcţie de scurgerea timpului, începînd cu punctul de aprindere. Curba atinge un maxim la degajarea materiilor volatile şi descreşte cînd reacţia se apropie de arderea cocsului (cărbunele degazat).

Curba *b* arată cantitatea de aer, în l/s, necesară combustiei teoretice pentru fiecare punct al curbei *a*.

Curba *c* arată rezistenţa mecanică pe care stratul de cărbune o opune la străbaterea grătarului.

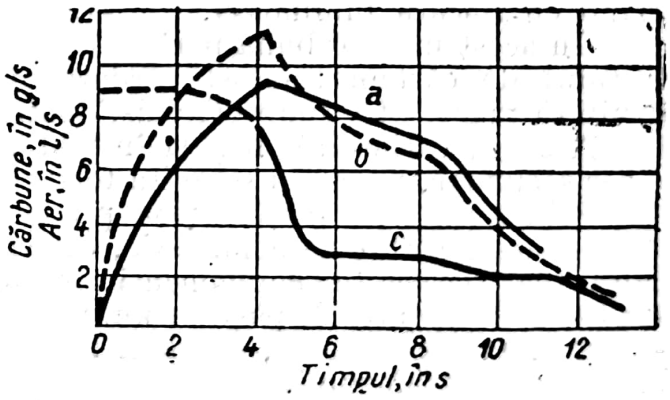


Fig. 26. Liniile caracteristice pentru arderea unei huile.

În fig. 27 se arată linii caracteristice simplificate, pentru cîteva feluri de huilă, în funcţie de timpul de ardere, *z*. Valoarea maximă se îndepărtează de valoarea medie cu atît mai mult cu cît încărcătura grătarului este mai mare, şi durata de ardere este cu atît mai mare, cu cît înălţimea de încărcare pe grătar este mai mare.

Huila de gaz arde la început cu viteză mare, datorită degajării materiilor volatile, apoi arde uniform un sfert din timpul de ardere, după care viteza de

ardere scade treptat. Huila grasă prezintă o creştere a vitezei de ardere ajungînd la maxim într-o perioadă de timp de circa 0,4 din timpul total, după

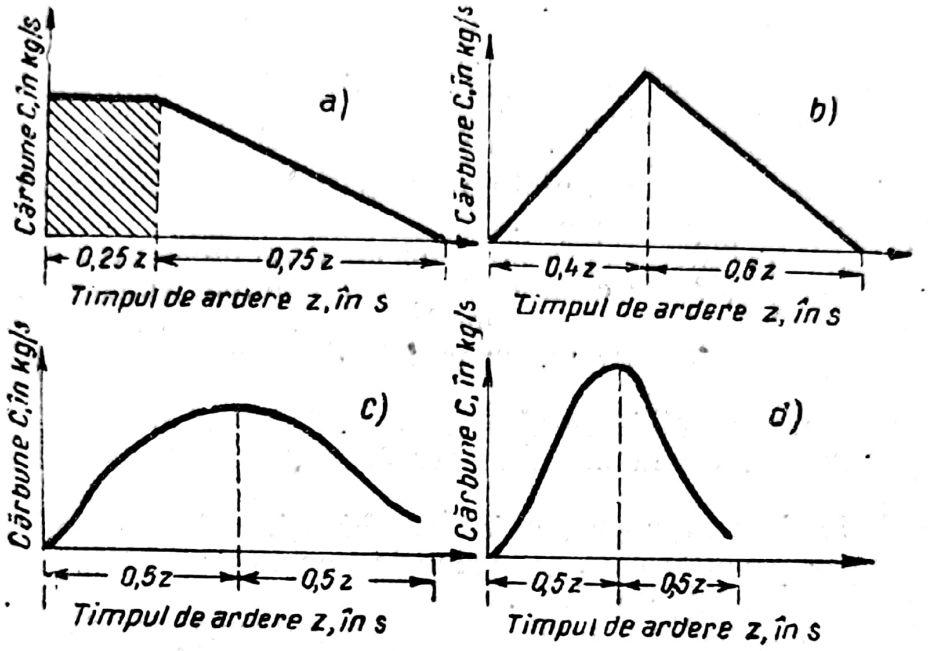


Fig. 27. Linii caracteristice simplificate pentru cîteva tipuri de huilă:
a—huilă de gaz; *b*—huilă grasă; *c*—huilă semigrasă; *d*—antracit.

care scade treptat. Huila semigrasă ajunge la maxim în circa 0,5 din timpul total. Antracitul prezintă o întîrziere la aprindere, apoi o creştere bruscă şi după maxim, la fel, o descreştere rapidă.

d) Arderea cărbunelui pulverizat

Procesul de ardere al cărbunelui pulverizat apare asemănător arderi pe grătar, cu toată pulverizarea fină a combustibilului. Ca şi la arderea cărbuni lor pe grătar, diferitele faze arătate apar şi la arderea pulberilor, şi anume: descompunere, aprindere, combustie. Singura deosebire este că la pulbere, viteza acestor fenomene este mult mai mare. Spre deosebire de arderea unui amestec de gaz şi aer, care este o reacţie de volume, arderea combustibililor solizi este o reacţie de suprafaţă, oricare ar fi mărimea granulelor.

Cărbunele pulverizat, suflat în camera de combustie fierbinte, pierde întîi umiditătea, iar la circa 200°C pierde apa de constituţie.

Acţiunea acestei ape asupra aprinderii nu este bine definită; volumul specific al vaporilor de apă este mare şi, pentru a ajunge la particule de cărbune, aerul trebuie să străbată acest înveliş de vapori. Pe de altă parte, cantităţile mici de vapori de apă activează reacţiile gazelor rezultate din descompunere, ajută aprinderea şi combustia lor.

Dacă temperatura creşte, cărbunele se transformă progresiv în gaze, vapori de substanţe cu molecule mici şi formare simultană de cocs.

Arderea poate să înceapă într-una din fazele de descompunere, depinzînd de admisia de aer şi sursa de aprindere. Creşterea temperaturii, ce rezultă imediat după aprindere, activează sfîrşitul descompunerilor şi ajută

Scanned with OKEN Scanner

arderea produselor bogate în carbon, care s-au format; arderea trebuie să fie completă înainte ca particulele de cărbune să părăsească flacăra ca funingine. Această funingine nu poate să apară dacă temperatura este suficient de înaltă pentru a se asigura descompunerea, decît atunci cînd se întîmplă o lipsă de aer sau o răcire locală prea energică.

Din punct de vedere al descompunerii cărbunelui, aprinderea are loc într-un interval destul de larg. Pentru o temperatură oarecare a acestui interval, produsele de descompunere uşor inflamabile pot să ardă, în timp ce alte produse, mai greu inflamabile, nici nu au apărut, sau sînt într-un stadiu care necesită o temperatură mai înaltă.

Punctul de aprindere al produselor de descompunere este cu atît mai înalt, cu cît constituţia lor chimică este mai simplă, simetrică, echilibrată, molecula fiind mai aptă să reziste modificării structurii. Gazele simple, ca hidrogen, metan, oxid de carbon, au puncte de aprindere înalte, între 500 şi 700 °C.

Pentru produsele solide rezultate, punctul de aprindere creşte cu înaintarea descompunerii, de la aproximativ 400°C, pentru semicocs, la 650°C, pentru cocs.

Vaporii de descompunere, adică combinaţiile de carbon, hidrogen şi oxigen care formează gudronul, se aprind la temperaturi mult mai joase, datorită compuşilor bogaţi în oxigen.

Durata de combustie a unui grăunte de cărbune este funcţie de condiţiile de ardere în focar şi de caracteristicile cărbunelui: produsele volatile de descompunere (vapori şi gaze), produsele solide, fineţea granulelor, cenuşa şi umiditatea.

α) **Produsele volatile de descompunere**. Gazele simple, cu punct de aprindere ridicat, ard cu viteză mult mai mare decît constituenţii gudronului, care se aprind mai uşor dar ard mai lent. Materiile volatile au un rol dublu: vaporii uşor inflamabili amorsează aprinderea, iar gazele simple activează, prin viteza mare de ardere, arderea produselor solide de descompunere.

Pentru cărbunii tineri, materiile volatile se aprind uşor dar arderea este mai lentă decît în cazul cărbunilor bătrîni, ale căror materii volatile (conţinînd hidrocarburi mai simple) se aprind mai greu dar ard mai repede. Randamentul pirometric, adică raportul între temperatura de ardere reală şi temperatura de ardere teoretică, este mai mic în primul caz şi mai mare în al doilea caz.

În diagrama din fig. 28 se arată dependenţa timpului de ardere de proprietăţile chimice, pentru aceeaşi mărime de granule. Timpul de ardere este cu atît mai scurt, cu cît cantitatea de materii volatile rezultate din degazarea cărbunelui este mai mare. Arderea acestor substanţe volatile amorsează şi antrenează arderea componentelor solide. Trebuie accentuat că între cantitatea de materii volatile şi timpul de ardere nu este o relaţie simplă de proporţionalitate.

β) **Produsele solide de descompunere**. Durata combustiei este influenţată de produsele volatile de descompunere, deci depinde de natura cărbunelui (gradul lui de metamorfozare), şi de gradul de descompunere în timpul combustiei; ea este cu atît mai mică, cu cît amestecul cu aerul de combustie este mai intim.

Structura produselor solide are un rol important. Praful de cocs arde mai repede ca praful unor huile slabe — cu tot gradul de descompunere al cocsului — din cauza structurii poroase care prezintă o suprafaţă mare de reacţie. În cazul unor huile, granulele se lipesc unele de altele micşorînd

Scanned with OKEN Scanner

suprafaţa de ardere; în alte cazuri, se produce o umflare spongioasă care măreşte suprafaţa de ardere.

Fig. 29 reprezintă schema procesului de ardere a unei particule de cărbune plutind în aerul de combustie. În timpul perioadei de aprindere, particula absoarbe o cantitate mai mare de căldură şi cedează umiditatea şi apa de constituţie. Mai tîrziu începe, la suprafaţa solid-gaz, procesul de oxidare, formîndu-se o peliculă de hidrocarburi, oxizi de carbon şi hidrogen. În zona următoare, aceşti componenţi ard.
Totalitatea acestor particule plutitoare formează flacăra.

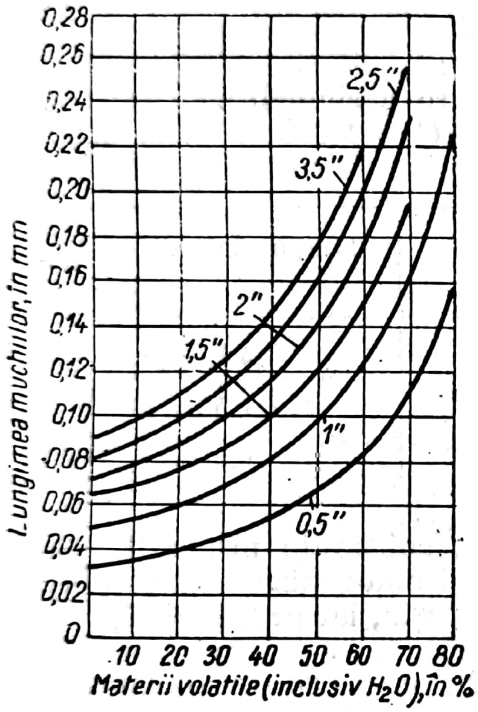


Fig. 28. Relaţia dintre timpul de ardere şi proprietăţile chimice la cărbuni diferiţi dar de aceeaşi granulaţie.

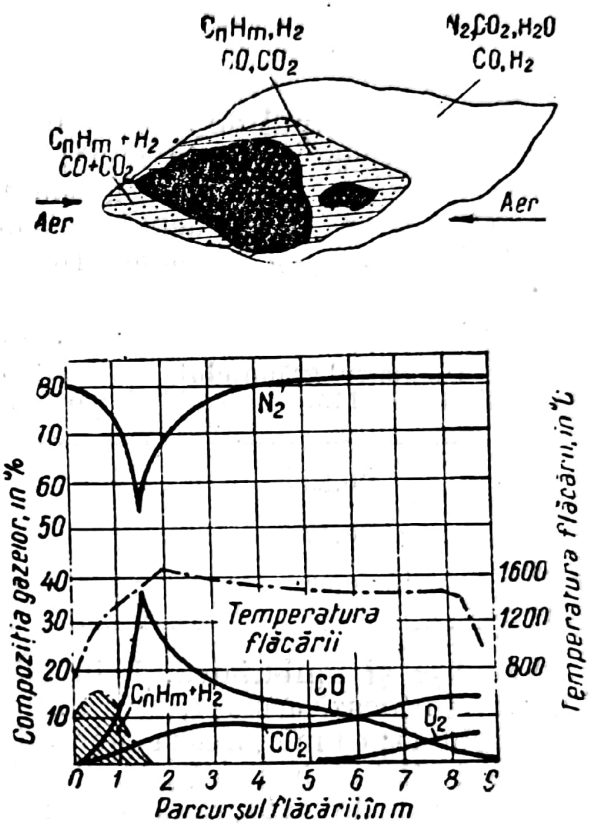


Fig. 29. Schema procesului de ardere a unei particule de cărbune plutind în aerul de combustie.

În diagramă se arată compoziţia gazelor în funcţie de distanţa de la gura arzătorului. Prin ridicarea temperaturii, produsele degazării şi hidrogenul dispar repede prin ardere, apoi în întreg spaţiul de ardere domină reacţiile de formare şi ardere a oxidului de carbon.

În focarele pentru arderea cărbunelui pulverizat, aerul de combustie este introdus sub formă de aer primar şi aer secundar. Aerul primar serveşte şi ca mijloc de a introduce în focar pulberea de cărbune; el trebuie astfel dozat, încît să asigure arderea produselor de degazare. Condiţiile aerodinamice sînt mai defavorabile decît pe grătar, deoarece particulele de cărbune străbat repede camera de combustie, cu viteză aproximativ egală cu a aerului de combustie. Aerul primar trebuie să producă vîrtejuri puternice pentru ca să înlăture pelicula de gaz din jurul grăuntelui de cărbune, iar aerul secundar se introduce într-un fascicul mai restrîns, în flacără.

γ) **Granulaţia**. Fineţea granulelor de cărbune are o mare influenţă asupra duratei de ardere. Fiind vorba de reacţii superficiale, ar trebui ca durata de

combustie, pentru condiţii egale, să crească cu pătratul dimensiunii granulei. În realitate, relaţia între durata de combustie şi mărimea granulei este mult mai complicată, din cauza arderii simultane a materiilor volatile, cît şi a gradului de amestec al prafului cu aerul de combustie.

Măsurîndu-se vitezele de ardere a pulberilor de cărbuni de diferite mărimi, într-o cameră încălzită la 300°C, s-a propus următoarea formulă:

$$\tau_a = \frac{C}{\left(\frac{S}{G}\right)^{1,8}} \qquad (73)$$

în care: τ_a este timpul de ardere, în s;
S — suprafaţa, în mm²;
G — greutatea unei granule, în g;
C — un factor dependent de natura cărbunelui.

Astfel, pentru un cărbune brun, avînd $C = 1\,000$, se dau următoarele valori:

Diametrul grăuntelui mm	Mărimea sitei ochiuri/cm²	Timpul de ardere s
0,23	900	4
0,12	2 500	1,5
0,07	6 400	0,5

δ) **Cenuşa şi umiditatea.** Prin măcinare, substanţa minerală necombustibilă, care formează cenuşa, este dispersată şi omogenizată în jurul particulelor de cărbune; ea micşorează suprafaţa de reacţie, iar prin topire poate forma o peliculă de lichid în jurul granulei de cărbune.

Cantitatea de căldură sustrasă flăcării, necesară încălzirii cenuşii şi vaporizării umidităţii, nu este totuşi prea mare. Socotind căldura specifică a cenuşii 0,24 kcal/kg, pentru un cărbune cu 50% cenuşă, dacă temperatura flăcării este 1 600 °C, căldura absorbită de cenuşă este $1\,600 \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}24 = 200$ kcal/kg cărbune. Dacă dintr-un kilogram de cărbune rezultă 10 m³N gaze arse, avînd căldura specifică 0,3 kcal/m³N·°C, rezultă că, în aceste condiţii, căldura flăcării va fi micşorată cu $\frac{200}{10 \cdot 0{,}3} = 66$ kcal.

Pentru un lignit cu 17% umiditate, scăderea de temperatură este de circa 100°C. Umiditatea este mai supărătoare prin pierderea de căldură la coş a gazelor arse.

ε) **Scurtarea zonei de aprindere.** În cazul focarelor cu cărbune pulverizat, praful care pătrunde în spaţiul de combustie primeşte căldura necesară aprinderii, de la suprafaţa refractară a focarului, prin radiaţie şi direct sau prin convecţie de la flacără. Norul de praf este puţin permeabil radiaţiilor din cauza particulelor solide în suspensie, a vaporilor şi gazelor care se degajă prin descompunerea care începe. Reacţia începe la suprafaţa acestui nor de praf, la ieşirea din arzător.

Diagrama din fig. 30 arată repartiţia căldurii de-a lungul direcţiei de scurgere a amestecului praf-aer.

Scanned with OKEN Scanner

Ridicarea bruscă a curbei, după aprindere, se datoreşte rapidităţii arderii produselor gazoase rezultate din descompunere. Dacă între durata de ardere a acestor produse şi a celor solide există o diferenţă mare (cum este cazul pentru huilele antracitoase sărace în materii volatile), aerul de combustie primar urmează parcursul ascendent, iar aerul secundar, parcursul descendent al curbei, combustia avînd aspectul curbei *A*. Dacă tot aerul de combustie s-ar da la început, o parte ar fi consumat în procesul de ardere al materiilor volatile degajate iniţial, iar altă parte ar constitui un balast care scade temperatura şi întîrzie arderea în această perioadă, fără utilitate pentru particulele solide încă insuficient transformate pentru ardere, în această perioadă. În aceste condiţii curba are aspectul *B*, dar poate fi redresată prin încălzirea aerului.

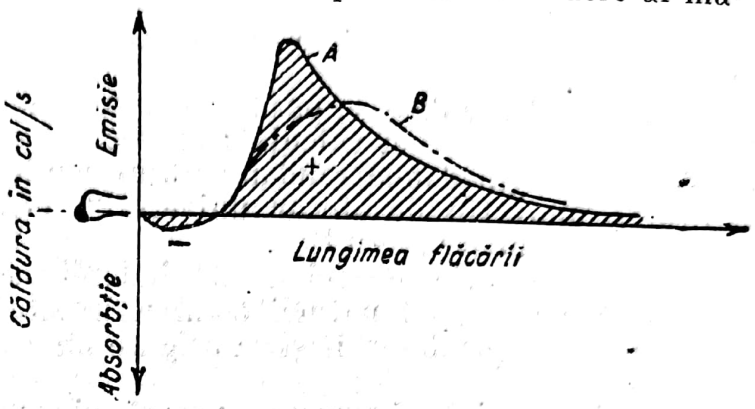


Fig. 30. Repartiţia căldurii de-a lungul direcţiei de scurgere a amestecului praf-aer.

Îmbunătăţirea arderii se realizează prin vîrtejurile produse prin imprimarea unei mişcări giratorii amestecului de aer primar-praf. În acest mod, se împrăştie pelicula formată de bioxid de carbon, azot, vapori de apă, la suprafaţa granulei de cărbune plutitor.

CONSTRUCŢII DE FOCARE

Focarele sînt instalaţii pentru arderea combustibililor. Ele se compun în esenţă, dintr-o *cameră de combustie*, în care are loc arderea prin intermediul unor dispozitive speciale impuse de starea de agregare a combustibilului: solid, lichid, gazos. Astfel, pentru combustibili solizi acest dispozitiv este *grătarul* şi anexa lui, *cenuşarul*, iar pentru combustibilii lichizi sau gazoşi, *injectorul*, respectiv *arzătorul*.

Mărimea camerei de combustie depinde de natura combustibilului ars şi de cantitatea de căldură cu care se încarcă. Încărcarea camerei de combustie corespunde la numărul de kilocalorii dezvoltate într-o oră pe 1 m³ din volumul camerei, într-o combustie completă şi fără reziduuri.

Pentru combustibilii care ard cu temperatură înaltă şi au un conţinut mic de materii volatile, camera de combustie poate fi mai mică, deoarece flacăra de ardere va fi scurtă, iar gazele degajate pot să ardă în imediata apropiere a stratului de combustibil.

Pentru combustibilii bogaţi în materii volatile sau pentru gaze, camera de combustie trebuie să fie mai mare, deoarece flacăra fiind lungă, se cere un spaţiu mare pentru lungimea flăcării şi pentru arderea completă a gazelor, înainte de a fi răcite de pereţii camerei.

Varietatea focarelor este considerabilă datorită varietăţilor de combustibili şi scopurilor cărora trebuie să servească.

Pentru asigurarea funcţionării unui focar, se impune adaptarea la caracteristicile combustibilului, care pot fi foarte variate, astfel:

— felul combustibilului: solid (antracit, huilă, cărbune brun, lignit, turbă, rumeguş de lemn), lichid (păcură, motorină), gazos;

— puterea calorifică, variind între 1 000 şi 12 000 kcal/kg;
— umiditatea, între 0 şi 60%;
— cenuşa, între 0 şi 80%;
— materiile volatile, la combustibilii solizi, între 3 şi 40%;
— granulaţia, de la cărbune fin pulverizat pînă la bucăţi mai mari de 80 mm;
— comportarea în foc a cărbunilor solizi: se umflă, se sfărîmă sau se pulverizează;
— punctul de înmuiere sau topire a cenuşei (zgurii), cuprins între 1 000 şi 1 500 °C.

Într-un focar dat se poate arde, cu randament maxim, numai combustibilul pentru care a fost calculat; arderea altui combustibil sau adaptarea focarului se face în dauna randamentului combustiei. Încercările făcute pentru realizarea unui tip de „focar universal", potrivit pentru orice combustibil solid, au rămas fără rezultat.

Un focar raţional trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:
— să corespundă naturii combustibilului;
— să fie uşor deservit şi să asigure un reglaj larg al consumului de combustibil;
— să permită observarea uşoară şi accesul la părţile receptorului de căldură, care vine în directă legătură cu focul;
— să aibă o durabilitate mare;
— temperatura flăcării să fie cît mai mare, asigurînd o combustie perfectă cu exces minim de aer;
— diferenţa între temperatura flăcării şi receptorului de căldură să fie cît mai mare, pentru a se asigura o transmitere optimă de căldură;
— suprafaţa de încălzit a receptorului de căldură să fie cît mai mare.

a) Clasificarea focarelor

α) În cazul căldărilor cu vapori, după *poziţia faţă de corpul căldării*, focarele se clasifică astfel:

Focare interioare, situate în interiorul corpului căldării. Au avantajul că transmiterea căldurii se face direct pereţilor receptorului de căldură şi dezavantajul că nu permit o încărcare mare cu combustibil, deoarece suprafaţa grătarului este limitată şi volumul camerei de combustie este mic. Combustibilul trebuie să aibă putere calorifică mare şi cantitate redusă de materii volatile, pentru ca flacăra să fie scurtă.

Focare inferioare, situate sub corpul căldărilor cu vapori, adaptabile oricărui fel de combustibil. Plafonul camerei de combustie este format din pereţii căldării.

Focare anterioare sau *antefocare*, situate în afara corpului căldării şi anume în faţa acestuia; permit adaptarea grătarelor cu suprafaţă mare.

β) După *construcţie*, focarele se clasifică în:

Focare normale, deservite manual sau mecanic, cu grătare plane, fixe sau mecanice, fără dispozitive de uscare sau gazificare, funcţionînd cu tiraj natural. Se folosesc pentru combustibili cu putere calorifică mare. În această categorie sînt focarele interioare şi inferioare.

Focare cu semigaze, în care combustia are loc în două faze: în partea anterioară, combustibilul se usucă şi degajă materiile volatile, iar în faza a doua, arderea are loc ca în focarele normale. Tirajul este natural,

Scanned with OKEN Scanner

stratul de combustibil fiind relativ subţire. În aceste focare se ard combustibili cu putere calorifică mică: ligniţi, lemn, rumeguş de lemn.

Focare gazificatoare cu semigaze, în care combustia, în prima fază, este asemănătoare cu a focarelor cu semigaze; apoi, combustibilul se gazifică complet, arderea făcîndu-se cu aer secundar. Stratul de cărbune fiind relativ gros (500—600 mm), aerul primar este suflat sub grătar prin intermediul ventilatoarelor. Gazele formate ard, în camera de combustie, cu aerul secundar admis prin canale convenabile. În această categorie sînt antefocarele. Aceste focare se pretează la arderea combustibililor cu putere calorifică mică.

γ) *După natura combustibilului*, focarele se împart în:

Focare cu grătar pentru combustibili solizi.

Focare cu injector — arzător — pentru combustibili lichizi, gazoşi sau cărbune pulverizat.

b) Descrierea focarelor

α) **Focare cu grătar.** La focarele cu grătar s-au creat diferite tipuri, depinzînd de mărimea instalaţiei:

— *focare mici*, la care producţia de căldură este sub circa $4 \cdot 10^6$ kcal/h; curăţirea grătarului şi evacuarea cenuşei se fac manual; grătarul este de obicei fix;

— *focare mijlocii*, cu o producţie de circa $20 \cdot 10^6$ kcal/h;

— *focare mari*, mergînd pînă la $150 \cdot 10^6$ kcal/h, numai cu deservire mecanică.

În prezent, majoritatea focarelor funcţionează cu tiraj artificial.

În tabela 21 se dau cîteva cifre de încărcare obişnuită a focarelor.

Tabela 21. Încărcări obişnuite pentru focarele normale

Combustibilul	kcal/m²·h	kg/m²·h	Observaţii
	Focare normale		
Combustibili superiori	800 000	110—120	grosimea stratului 4—12 cm
Cărbune de Petroşani-Lupeni . .	700 000	140—150	idem, 30 cm
Ligniţi	600 000	200—250	
Lemne	750 000	200—250	cît permite camera de combustie
Cocs	700 000	90—100	
	Focare cu semigaze şi focare gazificatoare		
Ligniţi	1 000 000	350—400	grosimea stratului 400—500 mm
Lemne	1 250 000	400	idem, 500—600 mm

Grătarul desparte focarul în două spaţii: camera de combustie şi cenuşarul. Combustibilul este depozitat pe grătar, iar cenuşa cade prin grătar în cenuşar.

Scanned with OKEN Scanner

Grătarul are rolul de a susţine stratul de combustibil şi să asigure alimentarea uniformă cu aer primar. El este alcătuit din bare, construite astfel încît să aibă o mare suprafaţă de răcire şi o mică suprafaţă de contact cu combustibilul. Foarte răspîndite sînt barele de fontă cu secţiune trapezoidală.

Suprafaţa grătarului este dată de lungimea şi lăţimea lui, din care, scăzînd suprafaţa barelor, se obţine suprafaţa liberă a grătarului. Suprafaţa liberă se exprimă printr-o fracţie sau în procente din suprafaţa întregului grătar.

Prin spaţiile libere ale grătarului, cenuşa cade în cenuşar. Forma şi volumul cenuşarului trebuie să asigure o evacuare uşoară a cenuşei şi a zgurii şi să nu împiedice intrarea aerului primar de combustie. Unele cenuşare au un bazin cu apă în care se stinge zgura.

Grătarul plan orizontal (fix) (fig. 31). Combustibilul arde pe acest fel de grătare, fără să se mişte. Pentru a se uşura supravegherea, grătarul are o mică înclinare 1: 20, spre partea din spate. Se compune din bare de fontă, simplu rezemate pe traversele de suport ale barelor. La extremitatea interioară a grătarului se află un prag, numit „altar", care are scopul de a opri combustibilul să cadă pe grătar şi produce o gîtuire a secţiunii de scurgere a gazelor arse. În acest mod se produc vîrtejuri care omogenizează gazele şi completează arderea.

Aceste grătare se folosesc pentru focare interioare, inferioare şi chiar pentru antefocare.

Pe aceste grătare se ard combustibili superiori, în special cu umiditate mică şi zgură ce se aglomerează uşor; nu se recomandă pentru combustibili inferiori şi nici pentru combustibili mărunţi.

Încărcarea cu combustibil se face manual, cu lopata, sau mecanic. În alimentarea mecanică se evită intrarea aerului fals la deschiderea uşii focarului. Pentru a evita aerul fals, la încărcarea manuală, cînd se deschide uşa focarului, se micşorează tirajul, printr-un dispozitiv în legătură cu uşa.

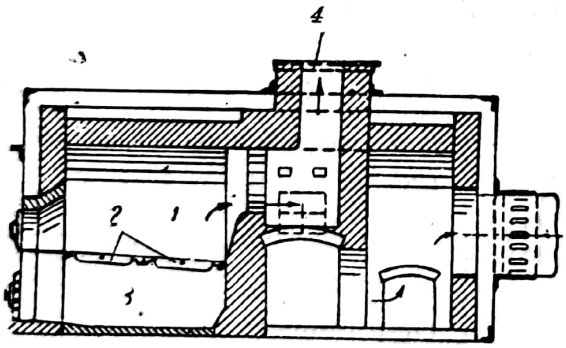


Fig. 31. Focar cu grătar plan orizontal: *1* — camera de combustie; *2* — grătar plan; *3* — cenuşar; *4* — evacuarea gazelor arse.

Pentru grătarele foarte solicitate, în scopul de a se mări durabilitatea barelor, s-a recurs la răcirea lor prin injectarea de abur sau folosirea barelor ţeavă cu circulaţie de apă.

Dezavantajul principal constă în necesitatea de a curăţi focarul de zgură şi cenuşă şi evacuarea manuală a acestora.

Grătarul înclinat (fig. 32). Focarul cu grătar înclinat face parte din categoria focarelor cu semigaze. Înclinarea focarului variază de la 28 la 45°, în legătură cu unghiul de alunecare (rostogolire) a combustibilului.

La partea de jos a grătarului se poate adăuga un grătar de zgură orizontal, pe care ard resturile de combustibil nears pe grătarul înclinat.

Pe aceste grătare, combustibilul alunecă prin gravitaţie, pe măsură ce arderea înaintează, iar alimentarea se face printr-o pîlnie situată în faţa focarului. Se evită aerul fals.

Aceste grătare se folosesc aproape exclusiv la antefocare şi au dezavantajul că nu permit forţarea sau supravegherea focului.

Grătarul cu trepte (scară). Focarele cu grătare în scară (fig. 33) fac parte din focarele cu semigaze, prin formarea a trei zone, specifice acestor focare:

— zona de uscare, la partea superioară;
— zona de degajare a materiilor volatile, între zona de uscare și de ardere;
— zona de ardere a cărbunelui fix (aproximativ de la mijlocul grătarului în jos).

Înclinarea grătarului în scară este mai mică decît a grătarului înclinat și anume ceva mai mică decît unghiul de rostogolire a combustibilului.

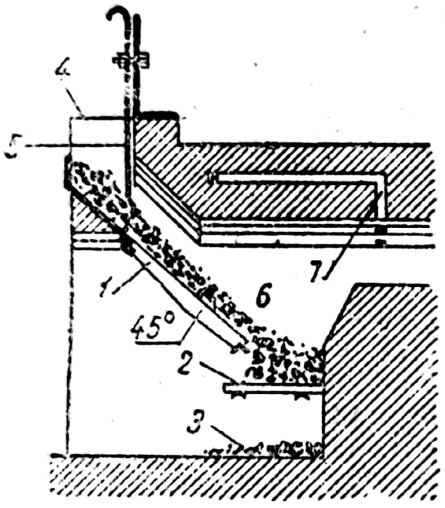


Fig. 32. Focar cu grătar înclinat:
1—grătar înclinat; *2*—grătar plan; *3*—cenușar; *4*—pîlnie de alimentare; *5* — registru; *6* — camera de combustie; *7*—intrarea aerului secundar.

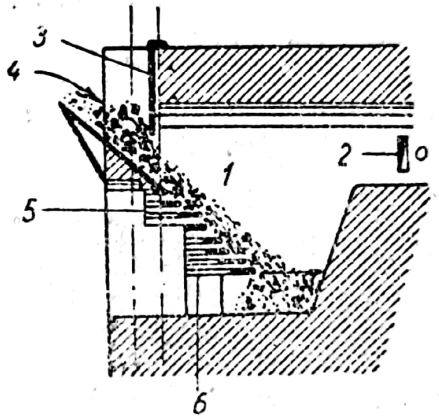


Fig. 33. Focar cu grătar în trepte:
1 — camera de combustie; *2* — intrarea aerului secundar; *3*—registru; *4*— pîlnie de umplere; *5* — suporți pentru bare; *6* — bară de grătar.

La partea inferioară se completează cu un grătar de zgură, numit grătar de ardere finală, orizontal, pe care se completează arderea resturilor de combustibil rostogolit și se adună cenușa și zgura.

Pe trepte se formează cuiburi de jar (fig. 34), care constituie așa-numitul foc de bază. La o ardere îngrijit condusă, focul de bază trebuie să fie întins pe întreg grătarul, ceea ce permite arderea și a cărbunilor inferiori bruți cu aproape 60% umiditate. De altfel, pentru o mai bună uscare a combustibilului se prevede uneori o coloană de uscare, înainte de trepte (fig. 35).

Pe aceste grătare se ard combustibili inferiori, cu conținut mare de umiditate, de exemplu, ligniți, rumeguș de lemn, resturi de la tăbăcării (argăseală)etc., combustibili bogați în cenușă, dar mai puțin combustibili superiori, deoarece treptele, prezentînd o suprafață mare de contact, s-ar deforma din cauza unei prea mari temperaturi în focar.

Acest sistem de grătar este folosit exclusiv pentru antefocare, deoarece necesită înălțime și spațiu mare și prezintă următoarele avantaje:

— se deservește ușor;
— evită intrarea aerului rece la încărcare;
— cenușa și zgura se pot îndepărta cu ușurință, fără ca aerul să pătrundă în focar;

— focul poate fi forțat, obținînd, totuși, o ardere fără fum;
— permite schimbarea înclinației treptelor, cînd se schimbă combustibilul.

Grătarele cu trepte se execută pînă la lungimi de 8 m și lățimi de 1—5 m. La o suprafață maximă de 40 m² și o solicitare de cel mult $0{,}5 \cdot 10^6$ kcal/m² · h, pentru ligniți (100 — 200 kg/m²·h), se poate obține o producție de $20 \cdot 10^6$ kcal/h. Deci, aceste grătare sînt potrivite pentru instalații mici și mijlocii.

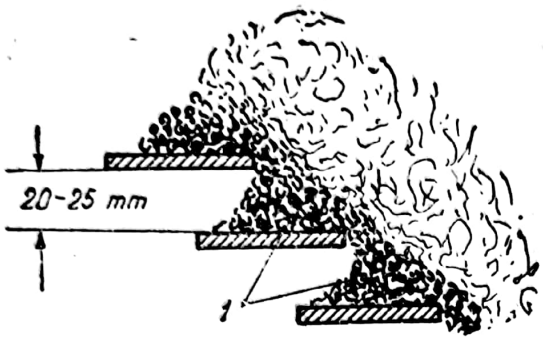


Fig. 34. Detaliu de grătar în trepte:
1 — jar.

Focare gazificatoare cu semigaze. În aceste focare se realizează, în cele trei zone de la focarele cu semigaze, o gazificare, astfel încît are loc o ardere numai de produse gazoase. Stratul de combustibil trebuie să fie destul de gros (400—600 mm), din care cauză se cere tiraj artificial.

Aceste focare prezintă următoarele caracteristici:

— pătrunderea aerului fals sau surplus de aer în camera de combustie este exclusă, datorită stratului gros de cărbune ce acoperă uniform grătarul;
— arderea gazelor necesită exces mic de aer;
— față de temperatura de topire a zgurii, se pot construi bare mobile care împiedică lipirea zgurii de grătar, asigură alunecarea combustibilului și evacuarea ușoară a zgurii;
— aerul secundar este absolut necesar și cere tiraj artificial prin ventilator suflant sub grătar;
— pe grătar se află o cantitate constantă de combustibil; intensitatea focului se reglează prin admisia aerului în focar, spre deosebire de focarele obișnuite la care intensitatea focului depinde de cantitatea de combustibil aruncată pe grătar.

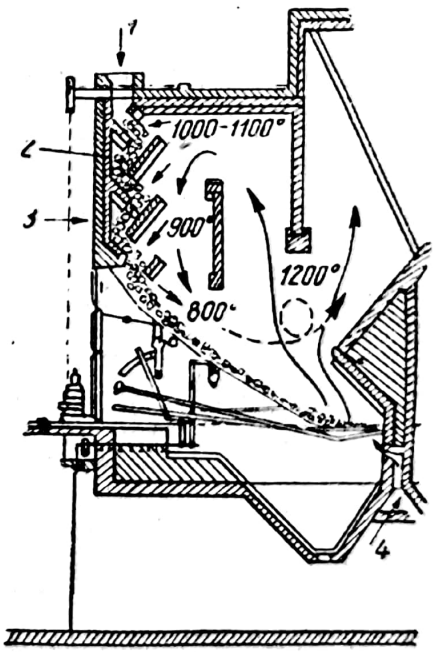


Fig. 35. Focar cu grătar în trepte, cu coloană de uscare:
1 — pîlnie; *2* — coloană de uscare; *3* — adaos de cărbune praf; *4* — canal de aer cald.

Grătarul turbină. Se folosește pentru combustibili inferiori, în special pentru deșeuri de combustibili, ca: praf de lignit, praf de cocs, combustibil cu multă cenușă. Necesită tiraj artificial.

Printr-un dispozitiv special de bare se asigură o distribuție uniformă a aerului pe grătar, realizîndu-se o combustie completă.

Spațiul liber între bare (pe unde pătrunde aerul) are profilul ajutajului turbinei Laval și din această cauză grătarul a fost numit grătar-turbină.

Grătarul albie. Este o combinație de două grătare în trepte așezate simetric ca să formeze o albie. Barele se încalecă astfel că secțiunea de pătrundere a aerului imprimă acestuia o direcție orizontală înspre centrul grătarului.

Barele au aripi de răcire şi sînt răcite de aerul de combustie. Se pretează la arderea combustibililor mărunţi, cu randament bun.

Grătarul lanţ (grătarul rulant). Este un grătar mecanic, în principiu, compus dintr-un şir de bare de grătar mobile, articulate între ele sau solidarizate la un lanţ. Întreg sistemul constituie o bandă fără sfîrşit, purtată de un sistem de două roţi dinţate, cu viteză reglabilă de ordinul a 10 cm/min.

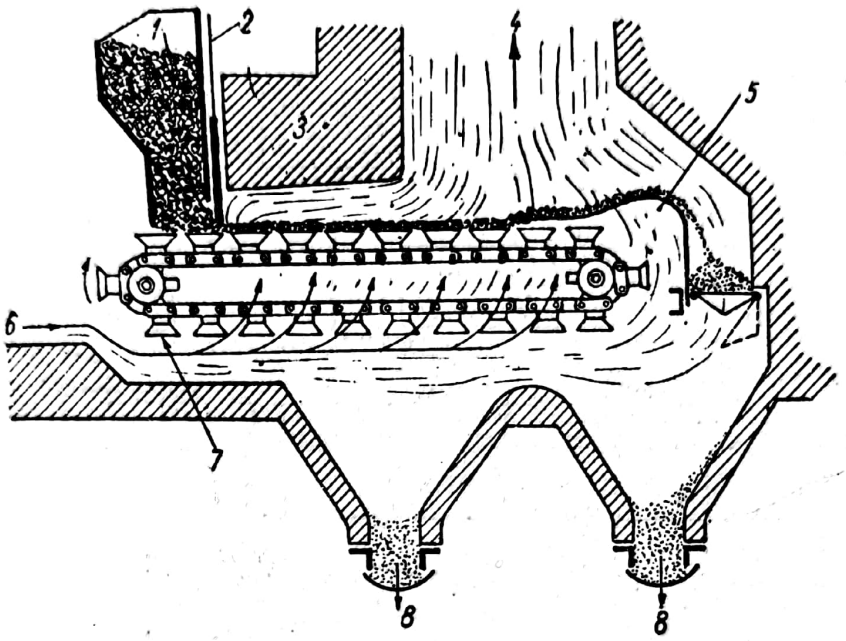


Fig. 36. Grătar lanţ:

1 — cărbuni; *2* — registru pentru cărbuni; *3* — boltă de aprindere; *4* — ieşirea gazelor arse; *5* — prag; *6* — intrarea aerului; *7* — bară de grătar; *8* — evacuarea cenuşei.

Cărbunele este luat de grătar, prin mişcarea sa, şi parcurge, în timpul arderii, focarul. Cenuşa şi zgura sînt eliminate în partea din spate a grătarului (fig. 36). Din lungimea grătarului, aproximativ 1/3 se află expusă focului la un moment dat, iar pe restul de 2/3 din parcurs, barele se pot răci avantajos.

Schimbarea unei bare defecte la grătarele rulante se poate face chiar în timpul serviciului, ceea ce constituie un avantaj serios al acestor grătare. Reglarea focului se face prin variaţia vitezei grătarului şi prin varierea grosimii stratului de cărbune pe grătar. Grătarele rulante au, astfel, o remarcabilă elasticitate în forţarea focului. Tirajul poate fi natural, suflat sau aspirat.

Condiţiile de aprindere a cărbunelui sînt mai dezavantajoase decît la grătarele în trepte, lipsind focul de bază. Pentru înlăturarea acestui inconvenient se prevede, în partea anterioară, o boltă de aprindere din cărămidă refractară a cărei căldură radiată grăbeşte uscarea şi aprinderea cărbunelui.

Aceste grătare sînt potrivite pentru orice fel de cărbuni, cu condiţia de a se calcula focarul în consecinţă.

Se execută pînă la 7×7 m, solicitarea fiind de ordinul $1{,}3 \cdot 10^6$ kcal/m^2·h sau 200 — 350 kg/m^2·h.

Principalul dezavantaj este costul ridicat.

În fig. 37 se arată schematic procesul de ardere al cărbunelui pe un grătar lanţ.

În procesul de ardere, pe grătar, în prima fază, cărbunele este uscat și preîncălzit, apoi degazat și cocsificat. Din degazarea cărbunelui rezultă vapori de gudron și gaz bogat, și, mai departe, la temperatura corespunzătoare, rezultă gaz de apă.

În a doua fază, cocsul rezultat se gazifică.

Lungimea de ardere a grătarului este condiționată de diferiți factori: natura cărbunelui, admisia și excesul de aer etc.

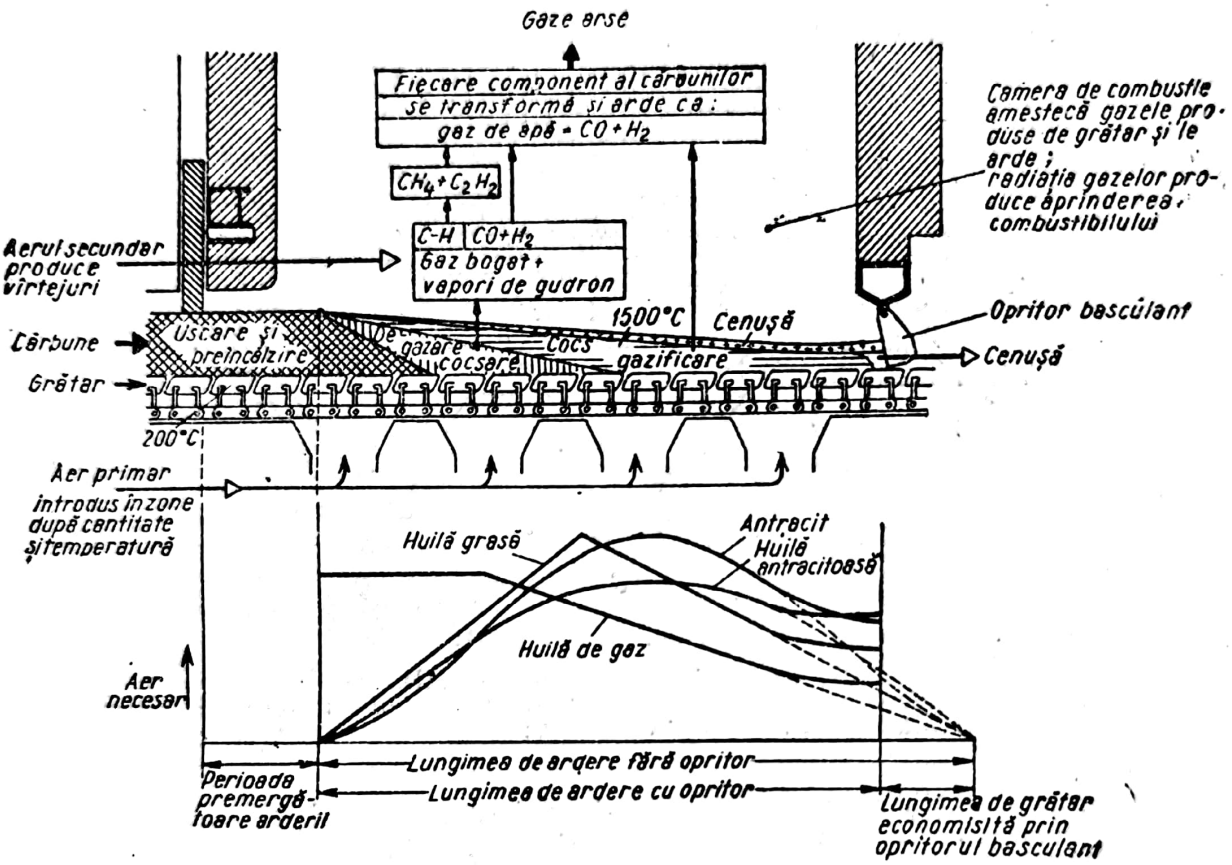


Fig. 37. Schema procesului de ardere al cărbunilor pe un grătar lanț.

În diagrama din fig. 37 se arată necesarul de aer de-a lungul grătarului; de exemplu, un cărbune bogat în materii volatile necesită, la început, o cantitate mai mare de aer pentru ardere (huila de gaz).

Grătarul cu trepte, mecanizat. Partea inferioară permite mișcarea treptelor. Cu ajutorul unei pîrghii se poate mișca întreg stratul de cărbuni, iar partea inferioară a grătarului poate fi curățată de zgură și cenușă. Acționarea este mecanică.

Grătarul de tip „stoker". Acest tip de grătare se execută în trei variante:

— Grătar cu împingere pe jos, la care încărcarea combustibilului se face cu dispozitive mecanice sub stratul aprins de cărbuni. Fig. 38 arată secțiunea transversală a unui grătar pentru instalații mici. Cărbunele este antrenat de un șurub fără sfîrșit și împins de acesta într-un șanț sub stratul de cărbune care arde și care, prin împingere de jos în sus, se revarsă pe niște grătare înclinate. Instalația este completată cu grătare de zgură laterale. Aerul de ardere este suflat sub grătar printr-un ventilator.

Acest principiu este folosit și la arzătorul tip „*autocalor*“, folosit la noi pentru arderea cărbunilor mărunți de Petroșani și a combustibililor inferiori, în instalații mici, de exemplu încălziri centrale de locuințe.

În fig.39 se arată principiul grătarelor „stoker“. El se compune dintr-o serie de retorte înclinate, așezate una lîngă alta, avînd o lărgime de 500—600 mm și lungime pînă la 5—6 m. Cărbunele este introdus în retortă de un piston și înaintează în timpul arderii spre partea inferioară a retortei. O caracteristică a acestor grătare este grosimea mare a stratului de cărbune pe grătar, atingînd 500 mm și necesitatea suflării sub presiune a aerului sub grătar. Gazele rezultate din distilarea cărbunelui proaspăt traversează stratul de cărbune incandescent, aprinderea este asigurată și arderea este completă și fără fum.

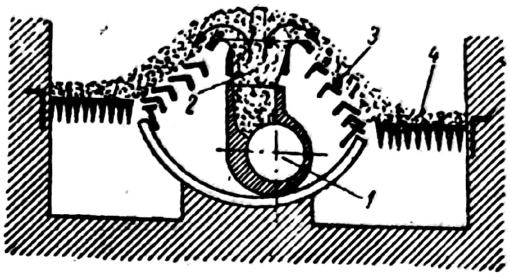


Fig. 38. Grătar cu împingere pe jos:
1 — șurub fără sfîrșit; *2* — șanț; *3* — grătare înclinate; *4* — grătare de zgură.

— Grătar cu împingere pe sus, la care cărbunele proaspăt ocupă permanent stratul superior (invers ca la primul tip). Fig. 40 arată principial compunerea unui asemenea grătar: o succesiune de bare sau plăci de grătar, formînd un ansamblu care are o înclinație cu 3 — 10° mai mică decît unghiul de rostogolire al combustibilului (fig. 41). Aceste plăci sînt mobile, avînd o mișcare paralelă și alternantă, care deplasează cărbunele în jos. Aprinderea are loc nu numai sub influența radiației și convecției flăcării și gazelor arse în focar, ci este favorizată și de faptul că prin înaintarea realizată de mișcarea plăcilor, stratul de cărbune este mereu răsturnat, inițiind astfel o aprindere pe dedesubt.

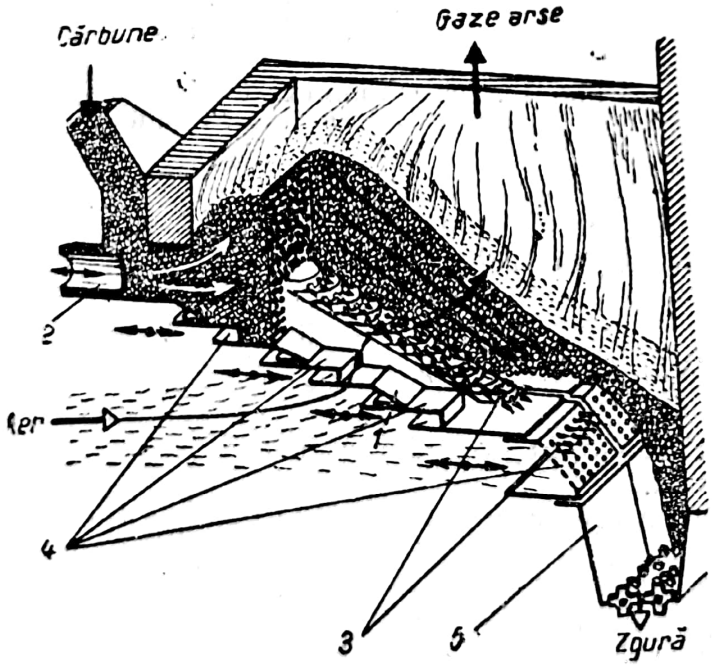


Fig. 39. Principiul grătarelor „stoker“:
1 — retorte; *2* — piston; *3* — duze pentru aer; *4* — grătar mobil; *5* — colector de zgură.

Solicitarea grătarului, pentru ligniți, cu tiraj natural, atinge circa $0{,}6 \cdot 10^6$ kcal/m^2·h, dimensiunile mergînd pînă la 8 m lungime pe 10 m înălțime.

— Grătare cu împingere și răscolirea combustibilului (fig. 42) constituie o albie, fiecare jumătate a acestuia fiind compusă din bare sau plăci de grătar, așezate invers decît la grătarele cu împingere pe sus. Prin mișcarea lor alternativă, barele împing înainte, spre începutul grătarului, stratul de combustibil aflat dedesubt, pe cînd stratul aflat deasupra alunecă în același timp, în jos, datorită răscolirii combustibilului. Grosimea stratului de combustibil pe grătar atinge 300—400 mm.

Mișcarea combustibilului ușurează mult aprinderea și combustibilul rămîne mult timp pe grătar. Din această cauză grătarele de acest tip sînt potrivite

pentru combustibilii foarte bogaţi în cenuşă (pînă la 70%), sau de putere calorifică mică, de exemplu nămolul de la spălarea cărbunilor.

Dimensiunile maxime ating 6 × 7 m. Solicitarea grătarului este variabilă după felul combustibilului: cu nămol de la spălarea cărbunilor (H = 3 200 kcal/kg şi umiditate 50%) s-au obţinut 770 kg/m²·h; cu cărbuni bruni amorfi (H = 1 700 kcal/kg şi umiditate 60%) se ajunge la circa 1 150 kg/m²·h; cu cărbuni superiori se ajunge la $2 \cdot 10^6$ kcal/m²·h.

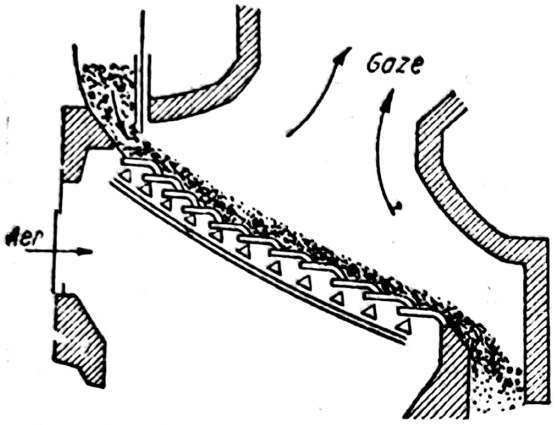


Fig. 40. Schema grătarului cu împingere pe sus.

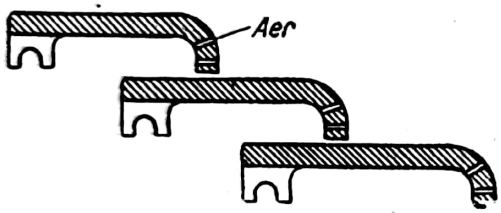


Fig. 41. Plăci pentru grătare cu împingere pe sus.

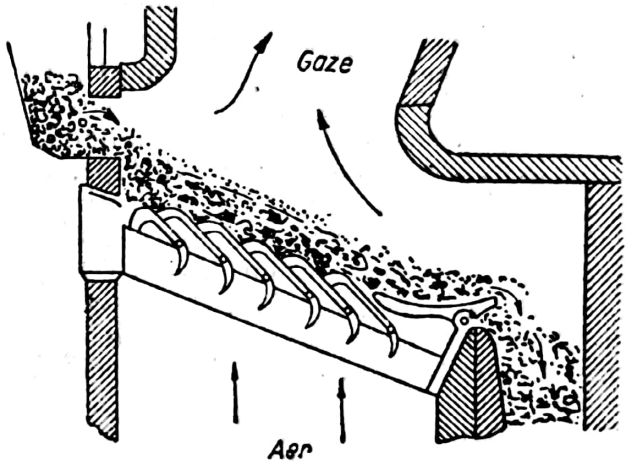


Fig. 42. Schema unui grătar cu împingere şi răscolirea combustibilului.

Pentru toate grătarele cu împingere, barele grătarului sînt expuse în permanenţă focului, mai mult decît la grătarele rulante.

Calculul focarelor cu grătar

Calculul focarului se face luîndu-se în considerare solicitarea termică sau încărcarea specifică a grătarului.

Solicitarea termică a grătarului reprezintă consumul de combustibil, exprimat în kcal/h şi m² de suprafaţă.

Încărcarea specifică reprezintă consumul de combustibil exprimat în kg/h şi m² de suprafaţă.

Focarul se calculează cu relaţia:

$$A = \frac{B}{K_1} \qquad (74)$$

în care A este suprafaţa totală a grătarului, în m²;
B — consumul de combustibil, în kg/h;
K_1 — încărcarea specifică a grătarului, în kg/m²·h.

Din datele practice s-au stabilit următoarele încărcări specifice:

Combustibilul	Focar fără tiraj, kg/m² · h	Focar cu tiraj artificial, kg/m² · h
Lemn	150—200	600—800
Turbă	150—200	400—500
Cărbune brun	50— 75	300—400
Huilă	50—100	300—400
Antracit	50—100	300—400

Înălțimea spațiului focarului se calculează din solicitarea termică a spațiului, adică cantitatea de căldură degajată pe oră, raportată la 1 m³ de volum al focarului, din relația:

$$V_{foc} = \frac{B \cdot H_i}{K_2} \tag{75}$$

în care V_{foc} este volumul focarului, în m³;
K_2 — solicitarea termică a focarului, în kcal/m²·h
Notînd cu A suprafața grătarului și cu h înălțimea focarului, rezultă:

$$h = \frac{V_{foc}}{A}. \tag{76}$$

β) **Focare cu injector** (arzător). Aceste focare pot fi clasificate, după felul combustibilului, în:
— focare cu injector pentru combustibili lichizi;
— focare cu injector pentru combustibili gazoși;
— focare cu injector pentru cărbune pulverizat.
Focarele cu injector se deosebesc complet de focarele pentru combustibili solizi, prin lipsa grătarului și cenușarului; arderea combustibilului se face după o pulverizare și amestecare intimă cu aerul.
Focare cu injector pentru combustibil lichid. Pentru arderea combustibilor lichizi se folosesc instalații în care arderea se face prin:
— vaporizare fără folosirea puterii mecanice;
— pulverizarea cu ajutorul presiunii aburului sau a aerului comprimat.
Din prima categorie fac parte arderea prin *picături* și arderea prin *vaporizare*, numai în instalații foarte mici.
Instalațiile industriale folosesc focare în care lichidul este pulverizat fin. Deoarece combustibilul lichid nu lasă cenușă, la aceste focare a dispărut cenușarul. Părțile componente ale focarului sînt camera de combustie și injectorul. Aerul de combustie intră, fie direct în camera de combustie, fie într-o despărțitură a acesteia, realizată printr-un grătar refractar. Prin analogie cu focarele cu combustibili solizi, această despărțitură este numită uneori „cenușar". Nici „cenușarul" și nici „grătarul" nu au rolul cunoscut de la focarele cu combustibil solid, ci servesc numai pentru împărțirea uniformă și preîncălzirea aerului de combustie.

Scanned with OKEN Scanner

Focarele cu injector pot fi inferioare și anterioare. Din practică, s-a constatat că volumul camerei de combustie trebuie să corespundă unei încărcări de 150 000 — 200 000 kcal/m²·h.

Pentru țara noastră, combustibilul lichid folosit curent în instalațiile industriale este *păcura*.

Pentru o bună combustie, păcura trebuie perfect pulverizată. Pulverizarea se realizează cu diferite tipuri de injectoare prin intermediul aburului, aerului cu presiune mică sau mare și prin simplă presiune. Pentru aceasta, păcura este *filtrată* pentru reținerea impurităților ce ar înfunda injectorul și *preîncălzită* pentru micșorarea viscozității și accelerarea combustiei. Preîncălzirea se face la 80—90°C, în rezervoare deschise și la 150—170°C, în cele închise. Cînd pulverizarea se face cu abur, se poate renunța la preîncălzire.

Injectoarele la care agentul de pulverizare este aerul se pot clasifica în *injectoare de joasă presiune*, adică la care agentul de pulverizare are viteze mici, și *injectoare de înaltă presiune*, la viteze mari.

Aerul de combustie se reglează foarte comod; în mod normal se obține o combustie perfectă pentru un exces de aer mai mic de 30%. Lipsa de aer se manifestă de obicei prin fumul negru ce iese prin coș, deși poate fi lipsă de aer și atunci cînd nu iese fum. Compoziție elementară a păcurii indică mult hidrogen, 12—14%, astfel încît consumul de aer este mai mare decît la cărbuni.

Arderea combustibililor lichizi în focarele cu injectoare prezintă o serie de avantaje; astfel, pentru păcură:

— puterea calorifică fiind mare — aproximativ 10 000 kcal/kg — costul transportului, depozitării, deservirii este redus;

— nu se degradează prin depozitare;

— arde comod și ușor în focare permițînd o elasticitate remarcabilă a focului, fără să lase reziduuri nearse (cenușă);

—exces mic de aer și combustie fără fum, deci randament caloric mare;

—economie la personal, un fochist putînd deservi mai multe focare.

Ca dezavantaje se citează:

— costul mare al investițiilor pentru depozitare și deservire: rezervoare, conducte, pompe etc.;

— nevoia de preîncălzire;

— temperatura mare din focar necesită zidărie refractară specială și reparații costisitoare;

— pulverizarea cu vapori produce zgomot;

— explozii de gaze din cauza neglijenței. Dacă injectorul nu este perfect etanș, la oprire lasă să se scurgă păcura, care vaporizîndu-se, formează gaze.

Pulverizarea cu abur. Este cel mai întrebuințat sistem, fără a fi cel mai economic, din cauza consumului mare de vapori; are avantajul că menajează pereții focarului, temperatura realizată fiind micșorată de aburul admis. Obișnuit, se construiesc trei mărimi de injector, după cantitatea de păcură ce se pulverizează: a) pînă la 60 kg păcură pe oră, b) între 60 și 200 și c) între 200 și 400 kg păcură pe oră, la un consum de abur de 0,2 — 0,7 kg abur pentru 1 kg păcură.

Fig. 43 arată un injector cu abur pentru păcură. Aburul se destinde într-un ajutaj convergent-divergent și antrenează păcura printr-un spațiu inelar, se amestecă omogen și iese din injector în camera de combustie.

Pulverizarea cu aer. Aerul poate fi sub joasă sau înaltă presiune și permite punerea imediată în funcțiune a instalației. Pentru injectoare de înaltă presiune consumul de aer reprezintă circa 0,6 m³ aer pentru 1 kg păcură.

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 44 reprezintă un injector cu aer comprimat pentru pulverizarea păcurii. Păcura intră printr-un taler, de unde este antrenată de aerul trimis printr-un orificiu. Amestecul primeşte mai departe aer printr-un orificiu inelar, înainte de a intra în camera de combustie.

Fig. 45 arată un tip perfecţionat de injector pentru păcură: *injectorul cu turbină*. O turbină este pusă în mişcare de aer comprimat. Arborele turbinei constituie ţeava de admisie pentru păcură, care este centrifugată printr-un

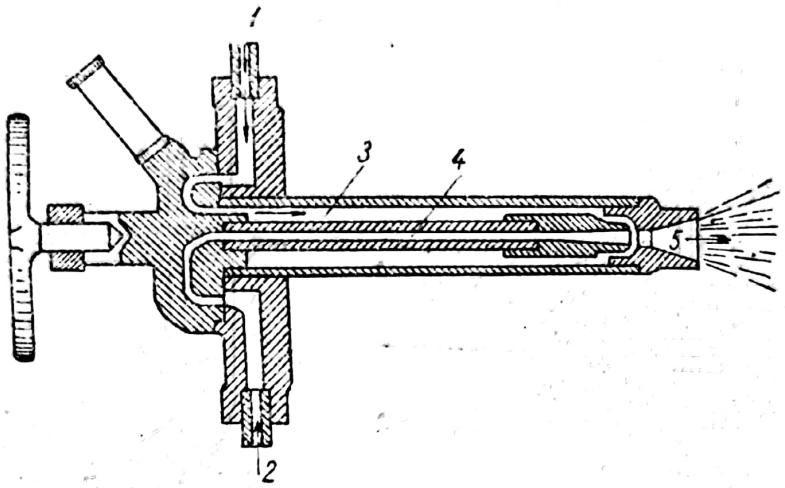


Fig. 43. Injector de păcură cu abur:
1 — intrarea păcurii; *2* — intrarea aburului; *3* — spaţiu inelar; *4* — ţeavă de abur; *5* — ieşirea spre camera de combustie.

cioc, în spaţiul pahar, de unde este pulverizată prin azvîrlire. Aerul primar trece prin spaţiul inelar, în manşonul ce înconjură paharul şi sub presiune iese afară, pulverizînd păcura prin destindere, care se amestecă şi cu aerul secundar admis.

Cu un asemenea injector se pot arde pînă la 1 500 kg păcură pe oră, fără preîncălzire, folosind un exces de aer minim 5% ($\varphi = 1{,}05$), cu posibilitatea de a regla focul pînă la 1/10 din capacitatea normală.

Pulverizarea prin presiune se foloseşte pentru debite mai mari de 50 kg păcură pe oră. Injectorul este simplu, dar accesoriile sînt costisitoare. Presiunea păcurii este de ordinul a 10—20 at şi se reglează după necesităţi pulverizarea ajungînd la 500 kg păcură pe oră.

Focare cu injector pentru combustibili gazoşi. Toate arzătoarele de gaz prezintă următoarele avantaje:

— posibilitatea de a regla arderea în limite largi;
— posibilitatea de a regla lungimea flăcării;
— construcţie simplă şi uşor de întreţinut;
— deservire uşoară şi economie de personal.

Există o varietate mare de arzătoare sau injectoare pentru gaze, corespunzînd presiunii gazului sau urmărind mărirea vitezei de ardere. Se realizează mărirea vitezei de ardere acţionînd asupra amestecului mecanic între gaz şi aerul de combustie, schimbînd viteza de ieşire a amestecului, modul de amestec, sau mărind suprafaţa de amestec.

Combustia se face cu un exces mic de aer, $\varphi = 1{,}1 - 1{,}25$, ceea ce necesită căptuşirea camerei de combustie cu material refractar de calitate,

Scanned with OKEN Scanner

deoarece temperatura ajunge în focar la 1 600 — 1 700°C. Solicitarea focarului. de circa $3 \cdot 10^6$ kcal/m³·h poate să atingă în cazuri speciale, chiar $8 \cdot 10^6$ kcal/m³·h

Arzătoarele pentru gaze pot fi clasificate: după *presiunea gazului* (înaltă și joasă) și după *locul unde se face amestecul de gaz cu aer* — înainte de intrarea în arzător sau după ieșirea din arzător.

Tipul de arzător trebuie ales cu îngrijire în raport cu natura gazului, deoarece raportul între volumul gazului și aerul necesar arderii este variabil de la gaz la gaz. Trebuie ţinut seama că pentru debitele mari de gaz se recomandă mai multe arzătoare la același focar, construcţia arzătoarelor pentru debite mari fiind dificilă; se obţine astfel un reglaj elastic al focului prin oprirea unora dintre arzătoare.

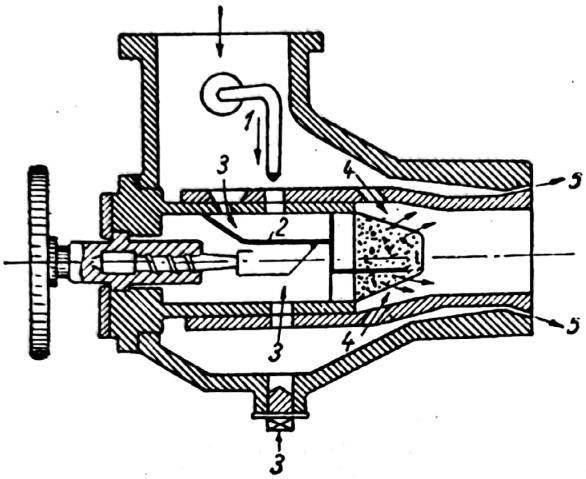


Fig. 44. Injector de păcură cu aer comprimat:
1 — conducta pentru păcură; *2* — taler; *3* — orificii pentru aer; *4* și *5* — orificii inelare.

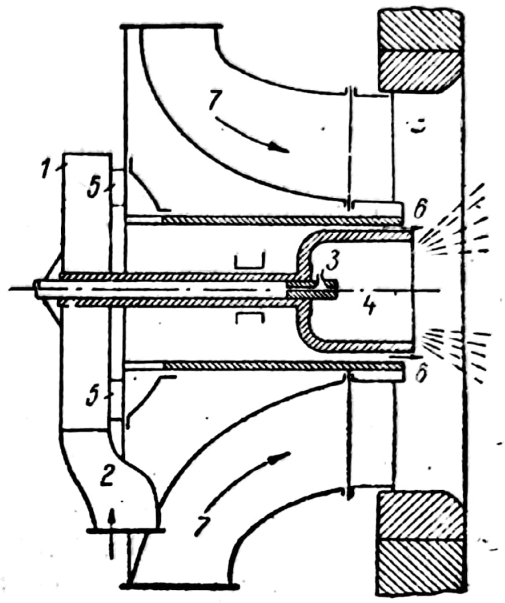


Fig. 45. Injector de păcură cu turbină:
1 — turbină; *2* — intrarea aerului; *3* — cioc; *4* — spaţiu pahar; *5* — spaţiu inelar pentru aer; *6* — ieșirea aerului primar; *7* — admisia aerului secundar.

Fig. 46 arată un injector de gaz de înaltă presiune (peste 500 mm col. apă). Gazul trece printr-un ajutaj convergent în ţeava de amestecare, în care se întîlnește cu aerul de ardere absorbit de injector din mediul ambiant, prin destinderea gazului. Cantitatea de aer se reglează prin deplasarea unui disc. Spre focar, gura injectorului este răcită cu un inel de apă.

Fig. 47 reprezintă un injector de joasă presiune, la care amestecul de gaz și aer se face în focar, aerul învăluind gazul la ieșire, ca un manșon. Separat se poate introduce aer și prin ajutajul divergent, în cantitate reglabilă cu ajutorul unui con. Prin acest reglaj se poate varia lungimea flăcării.

Fig. 48 reprezintă un arzător cu fantă, construit de Soiuzteplostroi.

Gazul și aerul ies din arzător prin fantă și intră în camera anterioară, în a cărei porţiune mai îngustă are loc amestecarea principală. Înainte de a intra în camera de lucru, gazele se lovesc de un prag transversal ceramic, care favorizează amestecarea și care, în stare incandescentă, servește la aprinderea amestecului. Aceste injectoare se construiesc pentru debite de 15 pînă la 300 m³N/h pentru gaze de diferite puteri calorifice.

Fig. 49 reprezintă un arzător cu injecţie, cu ardere fără flacără.

Scanned with OKEN Scanner

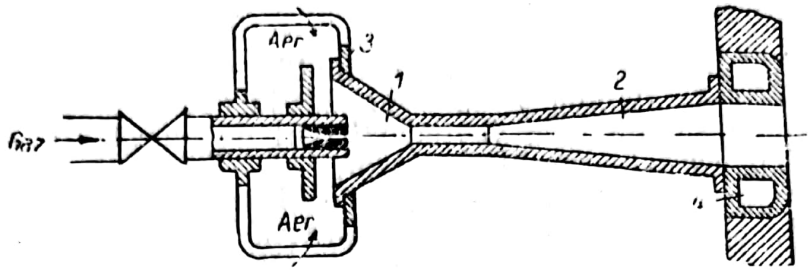


Fig. 46. Injector de gaz de înaltă presiune:
1 — ajutaj convergent; *2* — teava de amestecare; *3* — disc; *4* — inel de apă.

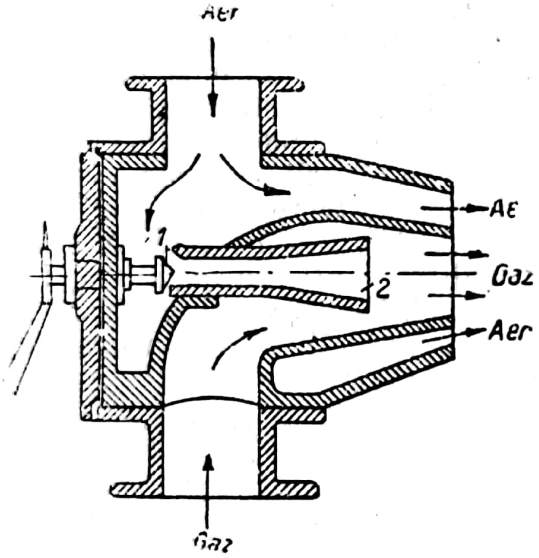


Fig. 47. Injector de gaz de joasă presiune:
1 — con; *2* — ajutaj.

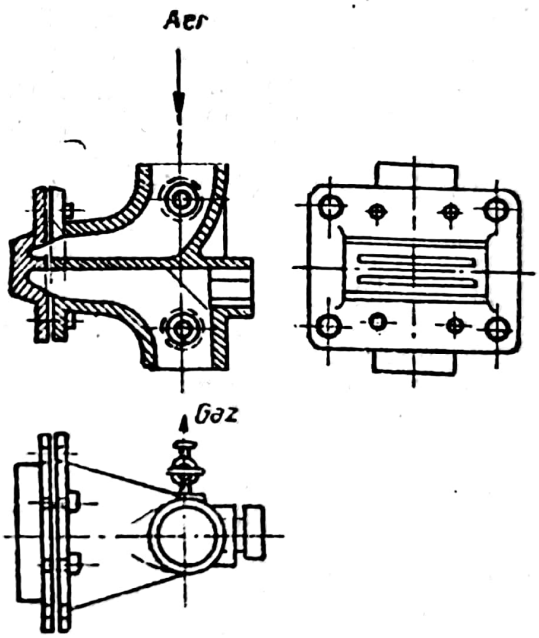


Fig. 48. Arzător de gaz sistem Soiuzteplostroi.

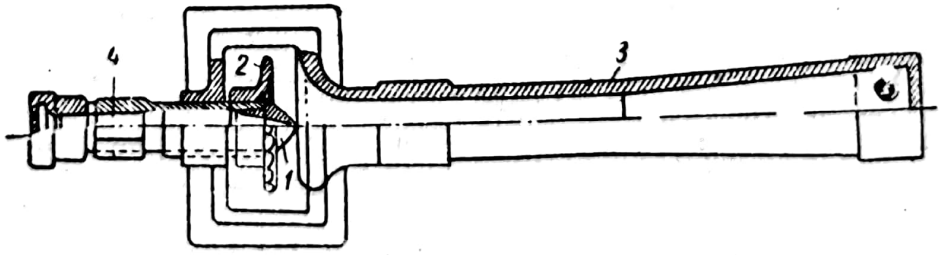


Fig. 49. Arzător cu injecție, cu ardere fără flacără:
1 — duză; *2* — disc; *3* — dispozitiv de amestecare; *4* — conductă de gaz.

Scanned with OKEN Scanner

Asemenea arzătoare se folosesc pentru gaze de putere calorifică de maxim 2 300 kcal/m³.

Gazul trece printr-o duză, din conductă, în amestecător, sub presiune de 1 500—1 600 mm col. apă și cu o viteză de 140 m/s. Injecția aerului se face prin fanta dintre un disc și dispozitivul de amestecare. Discul se află instalat pe conducta prin care intră gazul.

Dispozitivul de amestecare se compune dintr-un tub Venturi care asigură amestecarea precum și presiunea necesară. Amestecul trece apoi printr-un colector și este repartizat la două arzătoare. Pentru gaze de putere calorifică mai mare, care necesită cantitate mai mare de aer, se întrebuințează arzătoare în două trepte, în care aspirarea aerului se face în două perioade.

Arzătoarele fără flacără care sînt alimentate cu gaz de generator au o productivitate care variază între 2 și 200 m³/h.

Focare cu injector pentru cărbune pulverizat. Avantajul cărbunelui pulverizat constă în arderea perfectă cu un exces mic de aer, 5—10%. La ardere pe grătar, 1 dm³ cărbune solid necesită aproximativ 8 m³N aer sau 10—15 m³, la temperatura grătarului; deci, 1 dm³ cărbune trebuie pus în contact cu 10 — 15 000 dm³ aer, ceea ce pe grătar cere un exces de aer de 50—100%. Un kilogram cărbune măcinat în granule de 0,02 mm prezintă o suprafață de aproximativ 84 000 cm² și la această finețe arderea unui grăunte se face într-o fracțiune de secundă. În aceste condiții se pot arde cantități mari de cărbune pulverizat, obținîndu-se temperaturi mari în focar.

Dacă se socotește căldura latentă a 1 m³N amestec combustibil, pentru a compara diferite amestecuri combustibil-aer, aerul în amestec fiind cel teoretic necesar arderii, se obțin următoarele valori aproximative:

Amestecul combustibil-aer	Puterea calorifică în kcal/m³N
Praf de cărbune	850—950
Păcură pulverizată	720
Gaz de cocserie	740
Gaz de apă	730
Gaz de generator	550
Gaz de furnal	500

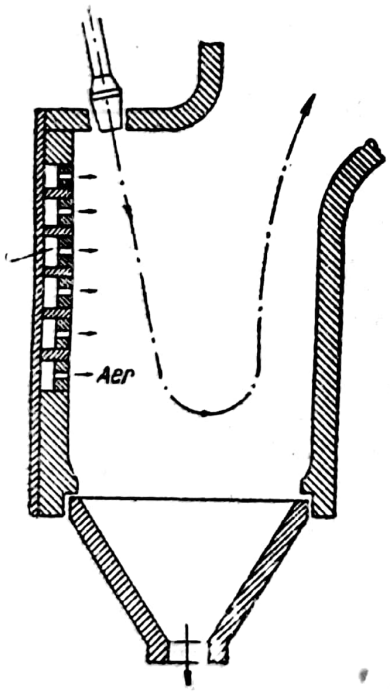


Fig. 50. Focar pentru cărbune pulverizat, cu flacără în U: *1* — canale de aer secundar.

Amestecul praf de cărbune-aer are, deci, puterea calorifică a unui amestec gazos de calitate superioară.

Fig. 50 reprezintă un focar cu flacăra în U. Această formă de flacără prezintă avantajul că are un parcurs lung, folosind de două ori înălțimea focarului, încît praful de cărbune are timp suficient să ardă complet, cît timp se află în suspensie.

În instalații mari se poate introduce în focar și aer secundar, prin canale. Acest aer poate fi preîncălzit pînă la 400°C.

Scanned with OKEN Scanner

Un factor supărător este zgura. La temperatura ridicată din focar, cenușa se topește și, plutind în camera de combustie, vine în contact cu pereții ei, distrugîndu-i prin eroziune și coroziune, iar pe părțile metalice ale cazanului se depune sub forma unei cruste sticloase care împiedică transmiterea căldurii.

Pentru evitarea acestui inconvenient, s-au introdus în camera de combustie țevi răcite cu apă, care să răcească zgura înainte de contactul cu pereții sau cu părțile metalice.

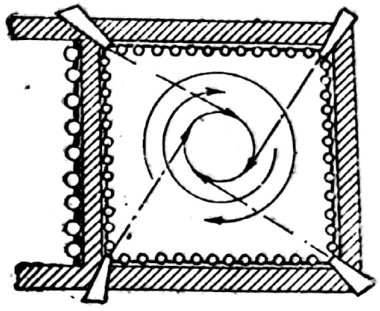


Fig. 51. Focar turbionar.

Folosind ca bază de calcul 150 000 kcal/m³·h, s-au construit camere de combustie care au durat 5—6 ani fără reparații, dar volumul lor era prea mare. S-a realizat micșorarea acestui volum mergînd peste 350 000 kcal/m³·h în focarele turbionare (fig. 51) care asigură o amestecare mai intimă a prafului de cărbune cu aerul de combustie. La acest sistem, arzătoarele sînt montate în cele patru colțuri ale camerei de combustie și flacăra este dirijată astfel, că în mijlocul camerei se produce un vîrtej violent care ajută amestecarea intimă a prafului cu aerul, deci obținerea unei combustii perfecte.

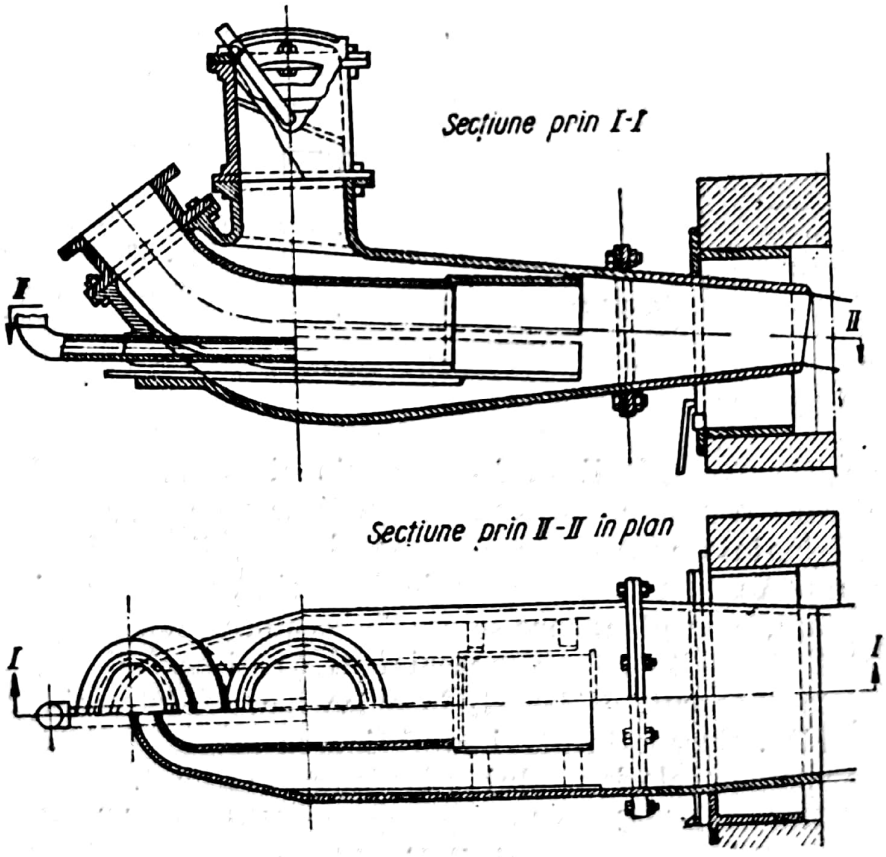


Fig. 52. Arzător pentru cărbune pulverizat utilizat în U.R.S.S.:
1 — intrarea aerului primar; *2* — intrarea aerului secundar.

Injecția se face cu arzătoare. Fig. 52 reprezintă un arzător utilizat în U.R.S.S. Praful de cărbune, amestecat cu 25—30% din cantitatea totală de aer primar, intră în țeava de racordare; aerul secundar intră prin altă țeavă de

racordare, cu o presiune de aproximativ 1 000 mm col. apă şi, împreună cu pulberea, iese prin duza arzătorului.

Fig. 53 reprezintă un arzător turbionar model sovietic. Acest arzător are în duză un dispozitiv de ghidaj, reglabil, cu palete, care imprimă amestecului de praf de cărbune şi aer o puternică mişcare de rotaţie.

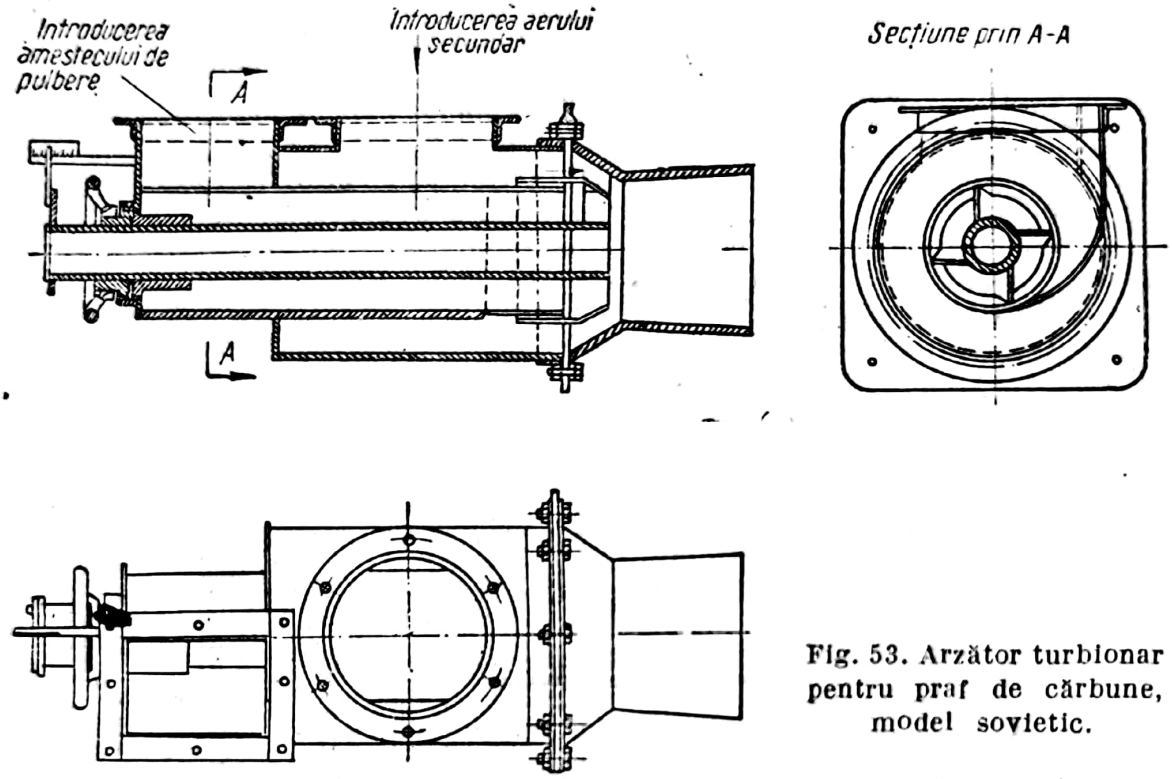


Fig. 53. Arzător turbionar pentru praf de cărbune, model sovietic.

Cu intensificarea arderii în focar creşte şi randamentul arderii, însă suprafaţa răcitoare şi protectoare contra zgurii ar putea răci o parte din picăturile de zgură înainte ca arderea cărbunelui să se fi terminat, deci o parte s-ar pierde nears. Aceasta se poate împiedica prin plasarea răcirii acolo unde tot cărbunele a ars, prin plăci care se aşază deasupra ţevilor. Aceste plăci sînt de fontă şi sînt căptuşite cu un material al cărui coeficient de conductivitate termică este cunoscut, astfel că, în orice loc, se determină, prin calcul, temperatura dorită. Cu aceste plăci se obţine ca zgura să se menţină lichidă şi să curgă uşor pe peretele focarului, adunîndu-se la fund.

Combustibilul coloidal este un combustibil artificial produs prin măcinarea cărbunilor în combustibil lichid în proporţie 40% cărbune şi 60% lichid. Acest combustibil are calităţi superioare faţă de cel lichid. Dacă se adaugă un stabilizator, viscozitatea se menţine constantă. Puterea calorifică pe unitatea de volum este mai mare ca a lichidului, căldura specifică este mai mică şi aproximativ 25% din căldura necesară pulverizării se poate economisi.

BIBLIOGRAFIE

1. Bărănescu G., Calculul proceselor de ardere, Bucureşti, Editura Academiei R.P.R., 1955.

2. Berl E., Chemische Ingenieur-technik, Berlin, Springer Verlag, 1935.

3. Brame I.S., King I.G., Fuel-Solid, liquid and gazeous, London, E. Arnold & Co., 1946.

4. Goundet G., Proust A., Les diagrammes thermodynamiques, Paris, Dunod, 1950.

5. Gumz W., Kurzes Handbuch der Brennstoff und Feuerungstechnik, Berlin, Springer Verlag, 1942.

6. Hottel H.C., Wiliams G.C., Thermodinamic Charts for Combustion Processes, New-York, John Willey a Sons, 1949.

7. Jost W., Explosions-und Verbrennungs-Vorgänge in Gasen, Berlin, Springer Verlag, 1939.

8. Комаров А. М., Пукницкий В. В., Справочник для теплотехникои элэктрестанций (издание второе переработанное), Москва — Ленинград, Госэнергоиздат, 1949.

9. Кнорре К. Ф., Исследование процессов горения натурального топлива, Москва — Ленинград, Госэнергоиздат, 1948.

10. Lebedev P. D., Sciukin A. A., Termotehnica industrială (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1951.

11. Lincevski V. P., Cuptoare de încălzire (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1952.

12. Мамыкин П. С., Стрелов К. К., Топки, печи и сушила, Свердловск — Москва, Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1950.

13. Mihailenko A. I., Combustibili şi cuptoare metalurgice (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1951.

14. Müller-Graf, Technologie der Brennstoffe, Wien, Deuticke, 1945.

15. Netz H., Messungen und Untersuchungen an wärmetechnischen Anlagen und Maschinen, Berlin, Springer Verlag, 1933.

16. Nuber Fr., Calcul thermique, Paris, Dunod, 1946.

17. Предводителев А. С., Хитрин Л. Н., Цуханова О. А., Колодцев Х. И., Гродзовский М. К., Горение углерода, Ленинград — Москва, Издательство Академии Наук СССР, 1949.

18. Rosin P., Fehling R., Le diagramme „It" de la combustion Paris, Dunod, 1935.

19. Stein Th., Energiewirtschaft, Berlin, Springer Verlag, 1935.

20. Şcegolev M.M., Combustibili, focare şi instalaţii de cazane (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1956.

Scanned with OKEN Scanner

II. COMBUSTIBILII SOLIZI

CONSTITUŢIA CĂRBUNILOR

STRUCTURA CHIMICĂ ŞI CHIMISMUL DE FORMARE A MINERALELOR COMBUSTIBILE

a) Materia primă de geneză

Se admite astăzi, că rocile minerale combustibile au origine organică.

Biolitele — denumirea dată rocilor de origine organică — se împart în două grupe:

— *acaustobiolite* — materiale necombustibile, de proveniență organică, formate din resturile neorganice rămase în urma descompunerii totale a substanței organice sub influența oxigenului atmosferic;

— *caustobiolite* — materiale combustibile formate din substanța organică transformată la adăpost de oxigenul atmosferic.

Combustibilii care-şi au originea în materiile caustobiolitice îşi găsesc originea în procesul de fotosinteză clorofiliană.

Procesele de transformare a materiei prime de geneză sînt date în tabela 1.

Caustobiolitele au fost clasificate de Potonié, după natura substanțelor organice ce au servit ca generator de combustibil, în trei grupe:

1. Humite, derivînd din plante în a căror compoziție predomină hidrații de carbon: cărbunii fosili humici.

2. Sapropelite, derivînd din viețuitoare, în a căror compoziție chimică predomină substanțele proteice şi adipice: boghead, şişturi bituminoase etc.

3. Liptobiolite, derivînd din substanțe ceroase şi răşinoase, foarte rezistente, rămase după dispariția celorlalte părți ale plantelor: chihlimbarul etc.

Condiția de bază pentru formarea de caustobiolite este ca procesele de oxidare naturală să fie reduse sau să înceteze cu totul, în cadrul acvatoriului în care se desfăşoară procesul de formare al cărbunilor. Apele curgătoare, care conțin o cantitate de oxigen suficientă pentru a menține în viață organismele, nu pot constitui un mediu favorabil formării de caustobiolite. Numai în apele stătătoare, procesele de oxidare sînt încetinite, iar la un moment dat, încetează complet. Procesele de sedimentare a formațiilor humice rezultate din degradarea incompletă a diferitelor organisme vegetale moarte se desfăşoară cu maximum de intensitate în bălțile turbifere.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 1. Procesele de transformare a materiei prime de geneză

Biolite	Material genetic	Denumirea proceselor	Raport faţă de oxigen	Raport faţă de apă	Caracterul chimic al procesului	Produse finale	
Acaustobiolite	Plante sau animale	descompunere rapidă, putrefacţie	acces liber de oxigen	în mediu umed	oxidare totală	nu rămîn substanţe organice; rămîne exclusiv materialul neorganic	
Caustobiolite	În cea mai mare parte plante terestre şi de baltă	putrefacţie+humificare	oxigen în mică cantitate	idem	oxidare parţială + humificare	compuşi solizi bogaţi în carbon (substanţe humice)	humus
		turbificare	la început în prezenţa oxigenului, apoi fără oxigen	la început în mediu umed, apoi în apă stătătoare	la început humificare, apoi reducere, incarbonizare		turbă
	În cea mai mare parte organisme pur acvatice (mai ales alge, în mică parte organisme animale) mici	bituminizare	în lipsa oxigenului, în apă	în apă stătătoare	reducere ducînd la bituminizare	compuşi ce formează hidrocarburi, deci bogate în hidrogen	sapropelite

Toate procesele de dezagregare, şi deci şi procesul de formare a turbei, au loc în prezenţa microorganismelor, în special bacterii, actinomicete şi ciuperci.

Procesul de înmlăştinire se poate desfăşura şi pe locuri uscate, dacă solurile sînt impermeabile şi umiditatea este mare.

b) Incarbonizarea. Geneza şi structura cărbunilor fosili

Structura chimică şi comportarea la acţiunea diferiţilor agenţi chimici, folosiţi în vederea stabilirii gradului de metamorfozare a cărbunilor fosili, este în strînsă legătură cu structura chimică a componenţilor genetici.

În mod normal, celulele vegetale constau din celuloză, care, în plantele vasculare, este însoţită de o substanţă incrustantă — lignină, iar în unele cazuri de un ţesut special — cutină.

Celuloza şi lignina, ca materii iniţiale genetice, şi faza ulterioară de transformare a materialului vegetal — acizii humici — reprezintă materia primă de bază din care au luat naştere cărbunii fosili humici.

Incarbonizarea reprezintă evoluția fizico-chimică și biochimică suferită de un depozit vegetal care se transformă în cărbune.

În cărbunii humici, gradul de incarbonizare crește neîncetat trecînd prin toată gama de tipuri de cărbuni: turbă, cărbuni bruni (inclusiv ligniții xiloizi), huile, antraciți; în scara de incarbonizare cărbunii vor fi din ce în ce mai bogați în carbon și mai săraci în oxigen.

Proprietățile fizico-chimice ale principalilor reprezentanți ai cărbunilor humici și care duc la concluzii privind gradul de incarbonizare al acestora sînt arătate în tabela 2.

Tabela 2. Caracterizarea cărbunilor humici în raport cu proprietățile lor fizice și chimice

Caracteristici	Cărbune brun	Huilă
	După proprietăți fizice	
Culoare (dungi)	brună sau neagră, dungă mai ales brună, rareori brună-neagră	neagră, dungă mai ales neagră
Luciu	mat, uneori strălucitor	mai ales strălucitor, mai rar mat
Densitate	deseori afînat	totdeauna densă
	După proprietățile chimice	
Colorare cu soluție KOH	foarte întunecată	nu se colorează
Colorare cu HNO_3 diluat	de la galben deschis la roșu brun	nu se colorează
Concluzii	procesul de humificare este în curs	procesul de humificare a luat sfîrșit

Structura chimică a cărbunelui fosil se poate determina prin:

1. Reactivi chimici care să permită formarea unor compuși ușor de identificat.

2. Pirogenare — distilarea cărbunilor, în special în vid.

3. Extracție cu dizolvanți a părților solubile din cărbuni.

Avantajul ultimei metode este că partea extrasă își păstrează structura proprie. Au fost folosiți numeroși dizolvanți între care piridina, care extrage pînă la 30%, chinolina, care extrage pînă la 47%, și, în ultimul timp, etilendiamina.

4. Studiul microscopic, în special al cărbunilor bruni și al huilelor.

5. Cercetarea structurii interne a cărbunilor cu ajutorul razelor X, al spectrelor infra-roșii etc.

S-a studiat și modul de utilizare al izotopilor radioactivi în cercetarea combustibililor (Petrenko). Se utilizează numai izotopii care au o perioadă de înjumătățire destul de mare. Pentru a studia procesele fizice și chimice trebuie să se țină cont la utilizarea izotopilor, de următoarele:

a) folosirea unor izotopi radioactivi identificabili relativ ușor, atît în timpul procesului, cît și la luarea probelor;

b) folosirea izotopilor stabili în condiţiile de luare de probe şi de spectrografie de masă.

Principalele elemente din compoziţia organică a combustibililor sînt: C, H, O, N, S şi P (în cantitate mai mică). Sînt deci aceleaşi elemente principale care intră în compoziţia tuturor substanţelor organice. Izotopii stabili ai acestor elemente sînt: ^{2}H, ^{13}C, ^{15}N ^{17}O, ^{18}O, ^{33}S, ^{34}S, ^{36}S, ^{31}P.

Elementele menţionate prezintă 18 izotopi artificiali, majoritatea cu timpul de înjumătăţire mic. De aceea, practic se folosesc: ^{3}H, ^{11}C, ^{14}C, ^{13}N ^{32}P, ^{35}S, dintre care ^{13}N şi ^{11}C se pot întrebuinţa numai pentru procese care au loc cu viteză mare.

α) **Structura chimică a cărbunilor fosili.** Studiile întreprinse pentru stabilirea structurii chimice a cărbunilor fosili s-au rezumat multă vreme la precizarea originii lor celulozice sau ligninice.

Procentul de lignină şi de acizi humici presupuşi că derivă din lignină, creşte cu adîncimea, deci cu vîrsta; dimpotrivă, celuloza scade. Schema de transformare presupusă se vede în fig. 1.

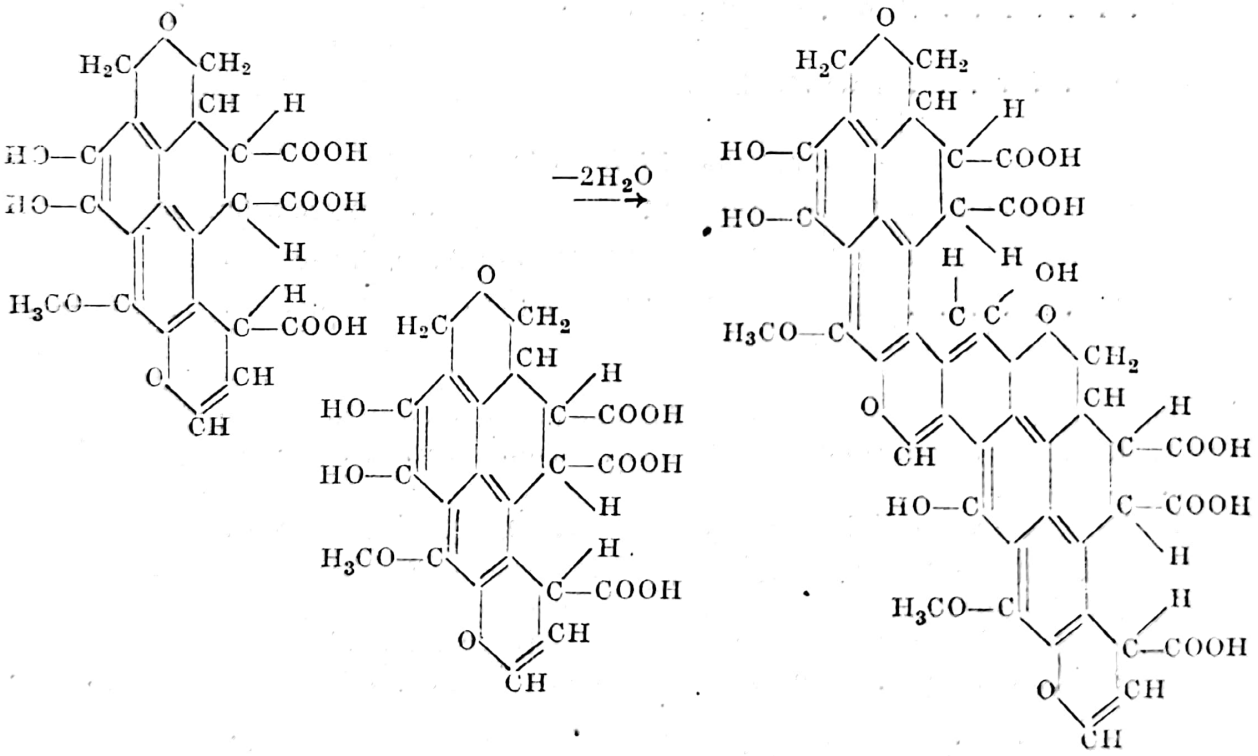


Fig. 1. Schema de transformare a structurii acizilor humici

În tabela 3 sînt date cifre procentuale privind structura chimică a straturilor unei turbării de sphagnum.

În ipoteza transformărilor succesive, un factor important, în studiul genezei cărbunilor, este prezenţa sau absenţa grupei metoxil. Diferiţi cercetători au observat prezenţa metoxilului în lemn şi lignit şi absenţa lui în huilă.

Tabela 3. Structura chimică a straturilor unei turbării

Adîncimea, cm	pH	Hemiceluloză, %	Celuloză, %	Lignină fără cenușă și azot, %	Proteină brută, %	Cenușă, %
1— 8	4,05	26,45	16,86	27,18	4,08	2,00
8— 20	3,95	25,24	14,74	29,21	4,28	1,14
20— 30	3,85	24,55	15,97	28,85	5,11	1,02
30— 46	3,86	22,25	13,69	32,23	5,24	0,90
46— 61	3,73	18,48	14,66	33,24	4,81	1,06
83—214	4,47	15,94	15,55	37,43	4,41	0,99
460—480	4,71	12,69	11,85	44,83	4,73	1,10
550—580	5,18	5,96	5,06	54,11	11,53	2,83

În procesul de incarbonizare, procentul de metoxil, ca și cel de substanțe solubile în hidroxid alcalin, scade la cărbunii bruni și este cu atît mai mic, cu cît vîrsta cărbunilor este mai mare, încît în huile nu se mai găsesc nici acizi humici, nici grupe metoxil.

După unii cercetători, cărbunii s-ar fi format din substanță celulozică și deci ar avea structura furanică; după alții, din substanță lignină și deci ar avea structură aromatică. S-a ajuns astăzi la concluzia că nu se poate spune despre cărbunii fosili că s-au format exclusiv din lignină, ci că la aceste transformări participă și celuloza.

În ceea ce privește structura internă a cărbunilor, studiile efectuate cu ajutorul razelor X au dus la concluzia că, la ordinul de mărime a cîtorva angströmi, cărbunii sînt formați din cristalite rezultînd din îngrămădirea de molecule organice distanțate cu 3,5 Å.

Soluțiile de cărbuni obținute prin dizolvare cu etilen-diamină sînt soluții coloide ale căror particule au în medie cîteva sutimi de angströmi, ceea ce este o indicație asupra macromoleculelor care formează substanța fundamentală a cărbunilor. Este posibil ca o parte din humina cărbunilor să fie polimerizată în „supermolecule" mai mult decît în simple macromolecule. În aceste condiții, reacțiile interne au caracter special de reacții la suprafață sau în masa solidului — reacții topochimice — care modifică numai local și progresiv substanța inițială, producînd neomogenitatea în masa substanțelor chimice polimerizate.

Observații asupra petei centrale de difuziune, produsă de aproape toți cărbunii supuși unui fascicul de raze X monocromatice, aduc lămuriri asupra organizării micelare a cărbunilor; mărimea micelelor este de ordinul cristalitelor. Aceste observații sînt de acord cu rezultatele din alte cercetări, de exemplu: umiditatea internă, porozitatea, căldura de umezire, spectrele de difracție cu raze X etc. Toate observațiile concură la atribuirea substanței fundamentale a cărbunilor, o structură coloidă, datorită cristalitelor ce formează micelele.

Scanned with OKEN Scanner

Prin metodele furnizate de razele X, ca şi prin cele fizico-chimice relative la fenomenele de absorbţie, se ajunge a se stabili şi preciza structura micelară Totuşi, substanţele chimice care formează micelele sînt încă puţin cunoscute iar celuloza care se întîlneşte efectiv în ligniţii xiloizi nu mai apare, ca atare în constituţia cărbunilor mai evoluaţi.

Din diversele proprietăţi ale cărbunilor, spectrele razelor X, densitatea etc., rezultă că structura cărbunilor este formată din inele aromatice policondensate; spectrele infra-roşii ar arăta că inelele aromatice sînt separate prin inele hidroaromatice.

În spectrele infra-roşii, la 3,0 μ apare o bandă pentru toţi cărbunii; ea este considerată că reprezintă vibraţiile hidrogenului legat în grupa OH (sau NH) şi poate servi oarecum la diferenţierea componenţilor vitritici ai diferitelor tipuri de huile, după lărgimea bandei; se observă aproximativ acelaşi lucru şi în banda de 8 μ a grupei CO. La 6,19 μ se află o bandă atribuită compuşilor aromatici oxigenaţi (grupei fenoxi şi chinoide), la 3,47—3,49 μ apare o bandă moderată, atribuită vibraţiilor C—H din grupele CH_2 şi CH_3 din formaţiile ciclice şi alifatice. Interesant este că în spectrele cărbunilor nu apar benzile de 6,65 μ, care caracterizează aromaticele cu substituenţi neciclici, şi nici banda de la 13,9 μ, caracteristică catenelor alifatice. Spectrele în infra-roşu arată că, virtual, toate grupele CH_2 fac parte din structuri ciclice, şi numai în mici cantităţi, din grupele alchilice altele decît CH_3.

La cărbunii degradaţi de intemperii, ca şi în cei oxidaţi, apare o bandă intensă de C=0, la 5,87 μ.

β) **Constituenţi petrografici**. Aspectul macroscopic al cărbunilor arată clar, la turbă şi la lignit, originea vegetală a materiei de geneză, la cărbunii bruni numai rareori (pentru cei tineri), în timp ce la huilă şi, mai ales, la antracit, nu mai sînt indicaţii asupra originii lor vegetale.

La microscop, huila apare constituită din două părţi distincte, şi anume:

— masa fundamentală (pasta), substanţă amorfă care uneşte resturile vegetale formînd un ciment în jurul lor;

— corpurile figurate — fragmente de plante — reprezentînd urmele organismelor care au format materialul constitutiv.

Dacă pasta constituie întreaga substanţă, huila este strălucitoare, iar dacă predomină corpurile figurate, huila este mată.

Masa fundamentală este o substanţă complexă, coloidă, care derivă probabil din alterarea sau distrugerea corpurilor figurate.

Corpurile figurate ale huilei pot fi clasate în cinci categorii:

1. *Ţesuturi lemnoase.* Ţesuturile vegetale din huilă se prezintă în genere în fragmente foarte mici, ca celule izolate sau fragmente de celule. Substanţa însăşi a ţesutului lemnos a suferit, în huilă, transformări importante, variind gradat de la huila mată, fibroasă, la o huilă lucioasă, unde structura celulară a dispărut aproape cu totul.

Gradul de alterare al ţesuturilor lemnoase influenţează direct compoziţia chimică a huilei. După gradul de alterare se deosebesc următorii constituenţi petrografici.

F u z i t u l reprezintă o stare de alterare, cu structură celulară bine definită, a unor ţesuturi lignificate care au suferit o oxidare menajată sau o carbonizare şi, în urma unor condiţii particulare a depozitării lor, au fost sustrase de la o transformare mai completă pentru huilificare. Nu conţine niciodată pastă şi se prezintă în mici grămezi lenticulare, ca o substanţă neagră, pulverulentă sau fibroasă, care colorează degetele în negru.

D u r i t u l arată la microscop structură complexă de corpuri figurate şi pastă. Se pot deosebi sporii reduşi la exină, ţesuturi lignificate, corpuri răşinoase, cuticule. Pasta este redusă la o reţea fină ocupînd toate golurile dintre corpurile figurate şi în care s-au înglobat numeroşi spori.

Duritul este mat, compact şi negru. El este format, pînă la 75%, din spori şi cuticule, din care cauză are o compacticitate şi coherenţă mare, precum şi multe materii volatile.

C l a r i t u l este lucios şi destul de compact. El este format din corpuri figurate dominate de pastă.

V i t r i t u l se prezintă în benzi orizontale, mai mult sau mai puţin

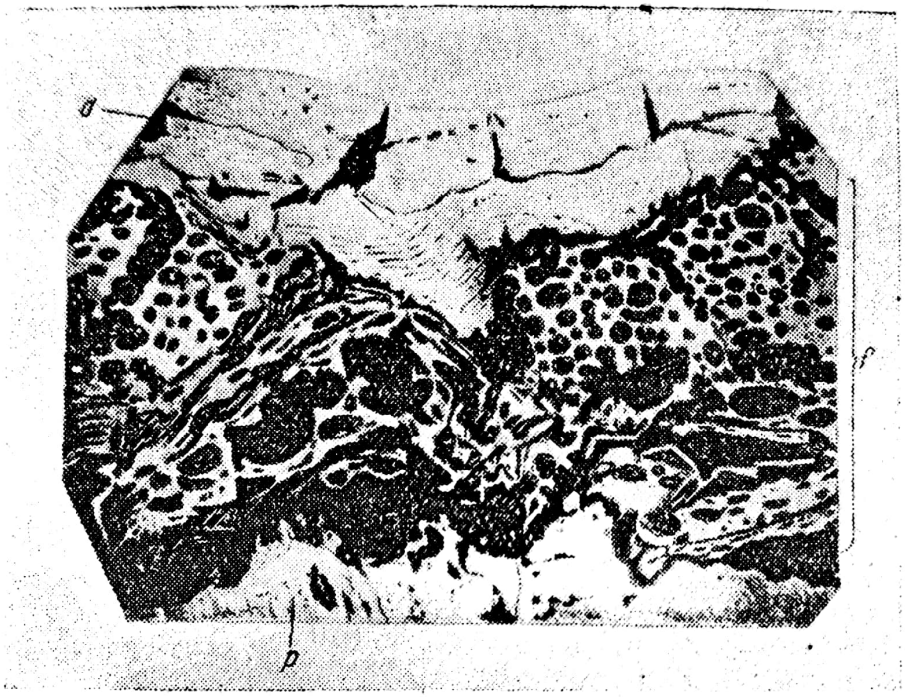


Fig. 2. Huilă cu vitrit şi fuzit (×250):
f — fuzit; *p*-ciment amorf; *d* — durit.

lenticulare, strălucitoare, cu spărtură concoidală; se sfărîmă relativ uşor. Este format aproape numai din pastă.

Distribuţia celor patru constituenţi macroscopici poate varia chiar în acelaşi bulgăre de huilă; dar şi constituenţii microscopici (corpurile figurate şi pasta) pot prezenta o distribuţie foarte diferită în două regiuni vecine ale aceluiaşi constituent, distribuţie care poate influenţa direct constituţia chimică a cărbunelui.

În fig. 2, care arată suprafaţa polizată a unei huile de gaz, se observă bine prezenţa vitritului şi fuzitului (v. şi fig. 4, III), iar în fig. 3 se arată suprafaţa polizată a unei huile flambante; o fîşie de vitrit între două fîşii de durit. Se observă megasporii şi microsporii.

2. *Corpuri răşinoase.* Corpurile răşinoase au forma ovală sau rotundă, coloraţia fiind galben deschis sau portocaliu. Se întîlnesc în cărbunii de diferite vîrste, mai ales în cei mezozoici sau din terţiar (liptobiolite răşinoase) (fig. 4,I).

3. *Macro- sau megaspori şi microspori.* În huilă, sporii apar prin pereţii exteriori (exina), în timp ce cutina, împreună cu conţinutul celulelor, dispare complet, acesta fiind de multe ori înlocuit cu substanţe secundare. Uneori, sporii sînt consideraţi ca făcînd parte din cuticule (fig. 4,I).

4. *Cuticule.* Dintre toate substanţele vegetale cutina este aceea care a prezentat un maximum de rezistenţă faţă de agenţii destructivi şi are un rol aproape exclusiv în formarea huilelor mate, constituite mai ales prin formarea unui număr foarte mare de învelişuri de spori cutinizaţi (fig. 4, II).

5. *Alge.* Algele sînt destul de rare în huilele propriu-zise — humice — dar constituie elementul principal în formarea cărbunelui „boghead".

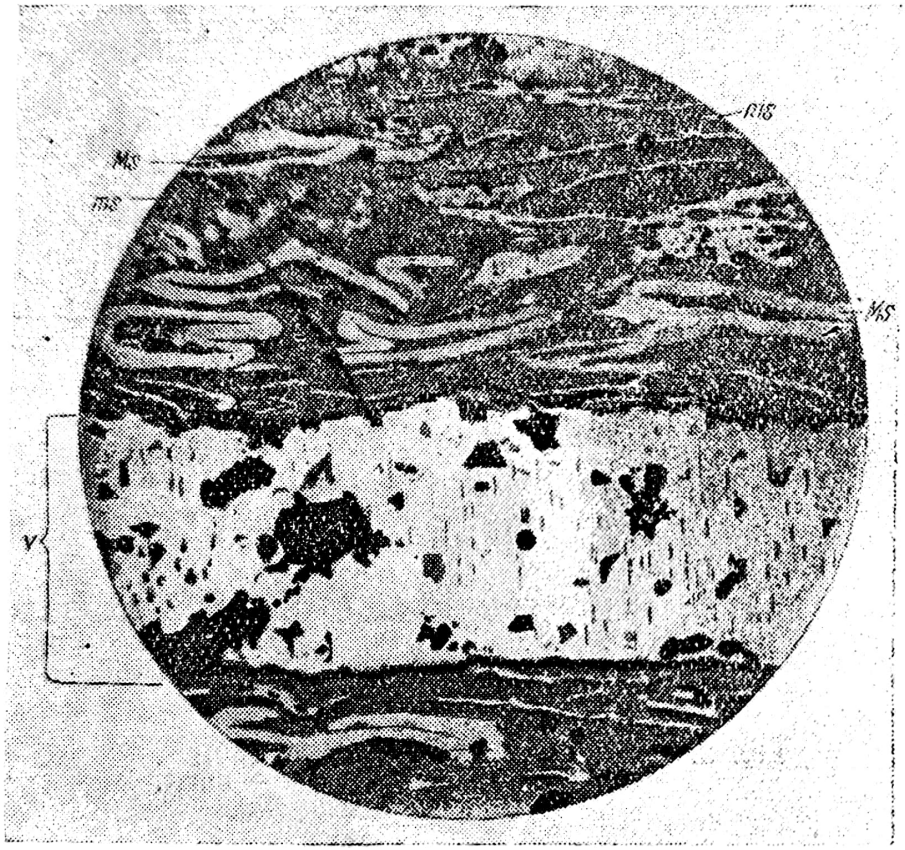


Fig. 3. Huilă cu vitrit şi durit (× 50):
Ms-megaspori; *ms*-microspori; *v*-vitrit.

Numai în mod excepţional, corpurile figurate reprezintă aproape totalitatea masei unei huile (de exemplu, spoar-coal). În genere, corpurile figurate sînt unite printr-o pastă (substanţă fundamentală) mai mult sau mai puţin abundentă. Pentru cărbuni, această pastă este exclusiv organică. În cazul cînd este foarte mult încărcată cu argilă sau alte impurităţi minerale, roca trece în categoria şisturilor cărbunoase.

Pasta se prezintă sub forma unei mase strălucitoare, fără structură, avînd uneori fisuri adînci. Se poate presupune că pasta huilei este rezultatul precipitării produselor solubile — acizi humici — prin saturare şi este de natură exclusiv humică, elementele sapropelice (alge, solzi de peşte, resturi de moluşte sau crustacee), lipsind cu totul.

Scanned with OKEN Scanner

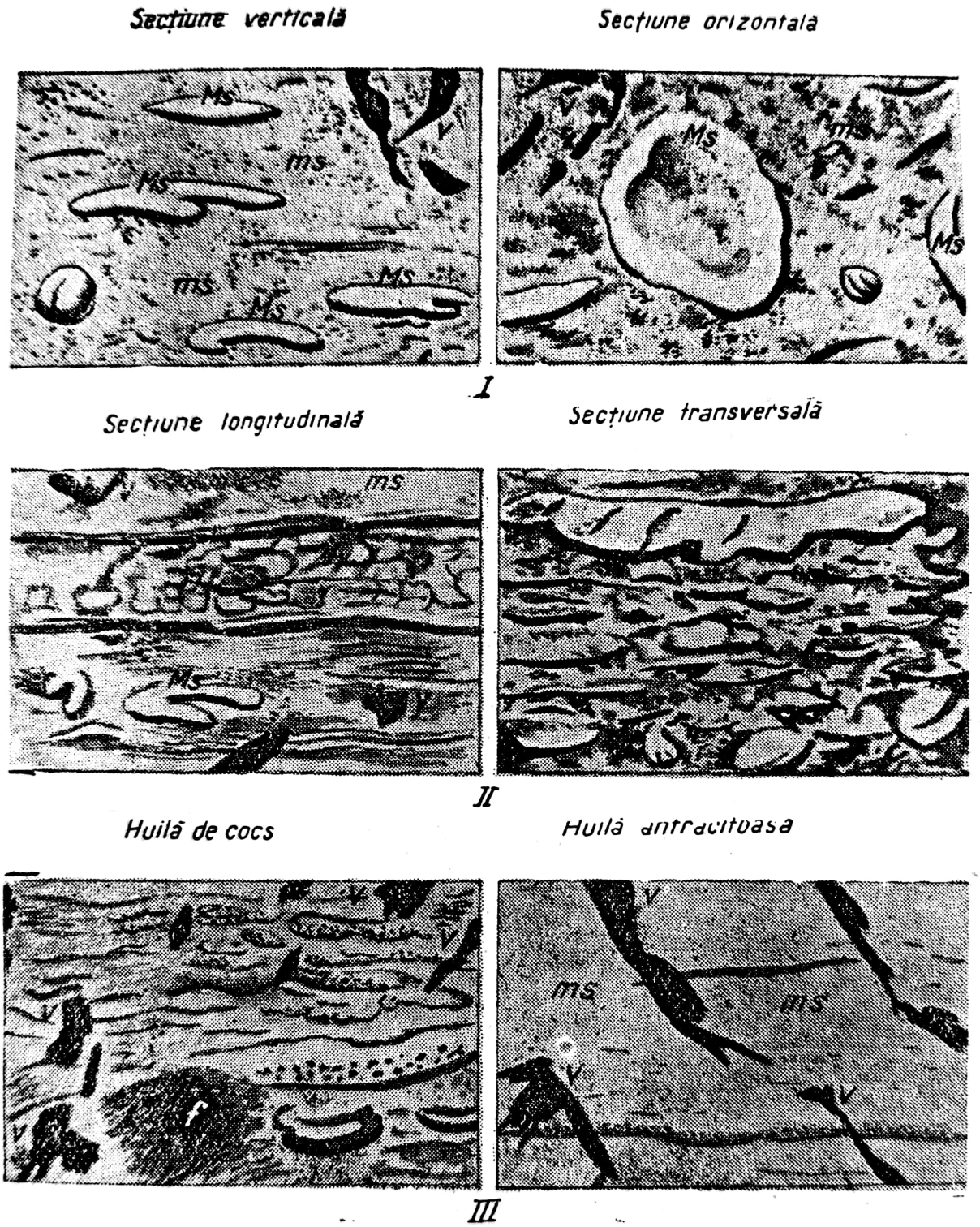


Fig. 4. Micrografia huilelor;
I — elemente sporo-polinice; *II* — elemente cuticulare; *III* — elemente ligno-celulozice; *Ms* — macrospori; *ms*—microspori; *R* — rășini, *v*— vitrit; *f* — fuzit.

Scanned with OKEN Scanner

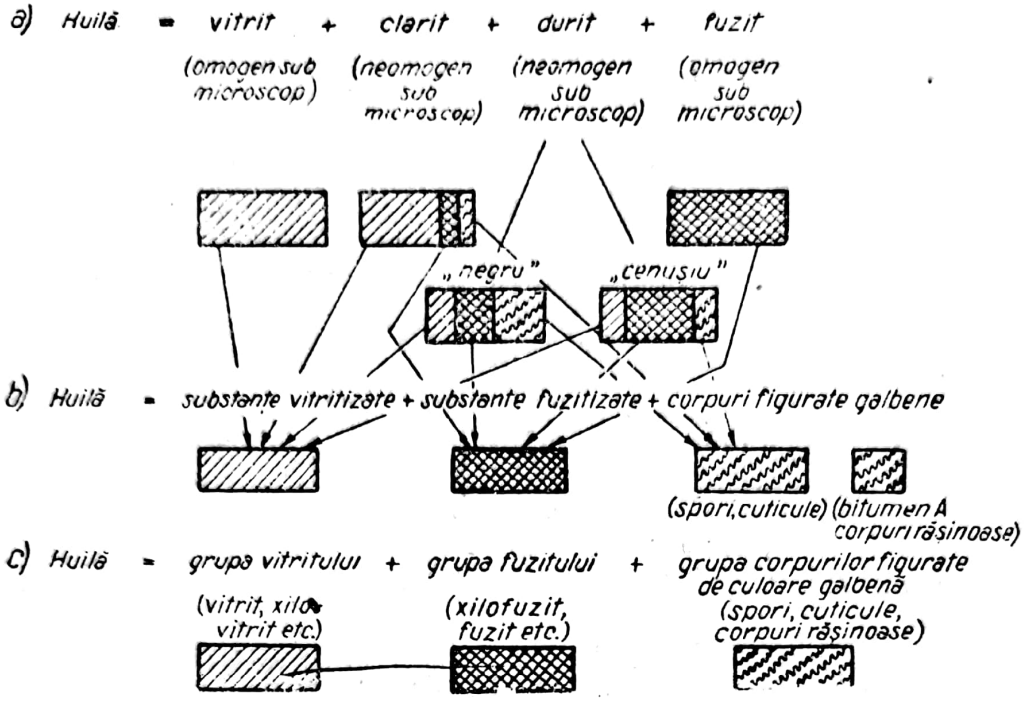


Fig. 5. Schema grupării petrografice a componenţilor huilei.

Schema grupării petrografice a componenţilor huilei se vede în fig. 5.

c) Aspectul geologic al genezei cărbunilor fosili

α) **Acumularea cărbunilor.** În legătură cu schimbările de climă se pot deosebi patru perioade principale de formare a cărbunelui: carbonifer, permian, jurasico-cretacic şi terţiar.

Acumularea maximă se găseşte în terţiar — circa 54,4% din totalul rezervelor, în carboniferul superior şi permian—circa 39,11%, în jurasic — circa 4%, în carboniferul inferior — 1,52%, în triasic — 0,54% şi în cretacic — 0,34%.

Procesul de incarbonizare este cu atît mai accentuat, cu cît vechimea zăcămîntului este mai mare. Corespunzător erelor geologice, gradul de incarbonizare este exprimat în tabela 4, în care se observă diferenţa chimică constituţională legată de materialul genetic.

Tabeta 4. Gradul de incarbonizare pe ere geologice şi tipurile de cărbuni, exprimate prin compoziţia elementară

Era geologică	Cărbuni humici			Cărbuni sapropelici			Cărbuni liptobiolitici		
	C %	H %	H faţă de C=100	C %	H %	H faţă de C=100	C %	H %	H faţă de C=100
Cvaternar . .	50—60	5—6	10	50—57	6—7	12	72—82	7 —11	12
Terţiar . . .	60—75	5—6	7,5	65	8,5—9	13	64—86	5,5—11,5	12,5
Secundar . .	75—87	4—5	5,5	69—76	8,5—12	14	—	—	—
Primar . . .	80—95	1,5—6	4	75—83	7,5—10	11	—	—	—

Se ştie că există două tipuri de sedimentare a substanţei originale: autohton — cînd organismele iniţiale trăiau pe locurile unde s-au format zăcămintele actuale de caustobiolite - şi alohton — cînd produsele solide ale dezagregării au fost aduse din alte locuri cu ajutorul vîntului sau apei.

Scanned with OKEN Scanner

Zăcămintele de cărbuni fosili humici prezintă, după părerea celor mai mulţi cercetători, o sedimentare autohtonă.

β) **Metamorfozarea cărbunilor sub influenţa factorilor geologici.** Se poate deosebi:

1. *Metamorfismul de contact sau termic*, care este datorit strînsei apropieri şi contactului direct cu rocele eruptive care duc la incarbonizare. Incarbonizarea se datoreşte căldurii dezvoltate de masele eruptive asupra cărbunelui.

2. *Dinamo-metamorfism*, care este datorit acţiunii forţelor care creează straturi deasupra unei roce. În bazinele polifazice, gradul de metamorfozare a cărbunilor constituie rezultatul sumei tuturor fazelor de diastrofism; prin urmare, în acest caz există cele mai multe şanse de a găsi corpuri foarte metamorfozate. Cu cît mai mare este numărul fazelor, cu atît mai mare poate fi şi gradul de metamorfism al cărbunelui unui bazin.

3. *Metamorfism regional* care reprezintă totalitatea schimbărilor din rocă determinate prin scufundarea ei. Factorii activi sînt presiunea rocelor aşezate deasupra şi, eventual, temperatura funcţie de gradientul geotermic.

CLASIFICAREA CĂRBUNILOR FOSILI

În linii generale, clasificarea cărbunilor se poate face din următoarele puncte de vedere.:

a) al originii şi materiei prime metamorfozate;
b) fizico-chimic;
c) petrografic şi paleobotanic.

a) Clasificarea din punctul de vedere al materiei prime

În clasificarea ce interesează în special zăcămintele de cărbuni din R.P.R. se cuprind cărbuni fosili humici, în care predomină substanţa humică, dar avînd şi mici cantităţi de substanţă sapropelică.

Clasificarea naturală ţine seama de gradul de metamorfozare a substanţei humice în următoarele clase:

1. Cărbuni care dau reacţia acizilor humici cu o soluţie alcalină (hidroxid de sodiu sau de potasiu), cu două grupe:

a) cu acizi humici liberi (dau şi reacţie cu soluţie de carbonat de sodiu).

b) cu acizi humici metamorfozaţi (dau reacţia acizilor humici cu hidroxid de sodiu, dar nu se colorează sau se colorează foarte slab cu soluţie de carbonat de sodiu).

2. Cărbunii care nu dau reacţia acizilor humici cu soluţia alcalină (hidroxid de sodiu sau de potasiu).

Tabela 5 reprezintă această clasificare.

Tabela 5. Clasificarea naturală a cărbunilor fosili humici

I. Cărbuni care dau reacţia acizilor humici cu soluţii de hidroxizi alcalini:
1. Cu acizi humici liberi (reacţia cu soluţii de carbonaţi alcalini):
a) Turbe
b) Cărbunii bruni amorfi, pămîntoşi (tipul Pralea-Bacău)
2. Cu acizi humici metamorfozaţi (reacţia numai cu soluţii de hidroxizi alcalini sau cu cantităţi mai reduse de carbonaţi alcalini):
a) Lignitii xyloizi (tipul Schitul Goleşti — Muscel).
b) Cărbunii bruni lucioşi (tipul Comăneşti-Bacău).
II. Cărbuni care nu dau reacţia acizilor humici:
1. Huile
2. Antraciţi.

Scanned with OKEN Scanner

În această clasificare, componentele s-ar caracteriza astfel:

1. *Turbele.* Sub raportul componenţilor chimici, turba este alcătuită din apă de absorbţie în cantitate mare, acizi humici liberi, săruri ale acizilor humici, bitumen şi formele iniţiale de descompunere a resturilor vegetale.

2. *Cărbunii bruni amorfi, pămîntoşi.* Sînt forme de metamorfoză mai înaintată a materialului vegetal; sînt alcătuiţi din urme de celuloză, lignină (care pot lipsi uneori), mulţi acizi humici liberi şi sărurile lor, anhidride humice şi humine insolubile în hidroxid de potasiu, în amestec cu cantităţi variabile de substanţă bituminoasă. Au aspect pămîntos şi higroscopicitate foarte mare.

3. *Ligniţii xyloizi.* Material cu structură lemnoasă foarte pronunţată, format din humine solubile în alcalii (lipsiţi de acizi humici liberi), humine insolubile în alcalii, urme mai mici sau mai mari de celuloză şi lignină şi substanţă bituminoasă.

4. *Cărbunii bruni lucioşi.* Au aspect lucios, structură asemănătoare huilelor avînd substanţă humică solubilă în alcalii, umiditate redusă şi substanţă bituminoasă. Uneori apar şi cărbuni bruni cu aspect mat.

5. *Huilele şi antraciţii.* Complex de substanţă humică într-un grad de metamorfozare atît de înaintat, încît acţiunea leşiei asupra lor este nulă. Se pot obţine substanţe humice prin topitură alcalină.

În tabela 6 se dă clasificarea corespunzătoare pentru cărbunii din R.P.R.

b) Clasificarea din punctul de vedere al însuşirilor fizico-chimice

În tabela 7 se găsesc componenţii chimici existenţi în cărbunii fosili, comparativ cu lemnul şi în raport cu vîrsta lor.

Tabela 7. Componenţii chimici din cărbunii fosili şi cantitatea corespunzătoare gradului de incarbonizare

	Lemn	Turbe	Cărbuni bruni	Huile	Antraciti
Umiditatea de zăcămînt, în %	20—30	75—90	30—60	2—10	0—3
Umiditatea higroscopică, în %	15—25	20—25	15—20	1—6	0—2
Cenuşă, în %	0,2—0,6	1—10	5—20	3—12	1—5
Celuloză, în %	33—70	0—15	—	—	—
Pentozane, în %	14—29	5—10	—	—	—
Lignină, în %	25—33	6—40	2—27	—	—
Ceruri şi răşini, în %	0,2—2,1	1,5—13	3—15	0,1—6,6	—
Acizi humici, în %	—	40—60	2—98	—	—
Humine, în %	—	0—10	2—70	2—3	—
Rest cărbunos, foarte metamorfozat, în %	—	—	0—43	86—87	98—99
Sulf, în %	urme	0,1—0,2	0,7—10	0,04—6	0,2—1
Azot, în %	0,04	0,7—3,4	0,4—2,5	0,6—2,5	0,2—1,5

Variaţiile procentuale atît de mari arată că fiecare din grupele de cărbune reprezintă clase cu tipuri multiple. Astfel, turba, cărbunele brun, huila, etc. reprezintă numai denumiri generice.

Clasificarea consemnată în tabela 8 rezumă diversele clasificări propuse.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 6. Clasificarea cărbuni

Reacţia acizilor humici	Specia şi denumirea	Simbol	Apartenenţa geologică: Perioada	Epoca	Vîrsta (etj)	Randament acizi humici, în % (calculat la materii volatile a cărbunilor): cu NaOH 1%	cu Na_2CO_3 5%	Um: De îmbibaţie
Pozitivă	Acizi humici liberi în cantităţi mari	*Turba*	T	Aluviu	Actual	Actual şi neolitic	25—75	25—60	70—9
		Tipuri:							
		a) Mîndra Făgăraş					50—75	43—60	73—8
		b) Miercurea Ciuc					43—60	35—48	67—8
		c) Dersca Dorohoi					35—50	30—45	70—8
		d) Poiana Stampei					40—45	26—40	76—8
		e) Călăţele Huedin					28—60	25—50	71—8
		1. *Cărbune brun amorf pămîntos*	BP						
		Tipuri:							
		a) Vărghiş		Neogen	Pliocen	Dacian	73,5	71	47,32
		b) Ilieni		Neogen	Pliocen	Dacian	69,0	43	51,0
		c) Pralea		Neogen	Pliocen	Levantin	65,0	38	48,0
		d) Căpeni		Neogen	Pliocen	Dacian	64,0	47	47,30
	Acizi humici metamorfozaţi parţial sau total în humine	2. *Lignit*	BL						
		Tipuri:							
		a) Derna Tătăruş (Borumlaca) (Vărzari)		Neogen	Pliocen	Dacian Ponţian	38,0	34	27,90
		b) Schitu Goleşti		Neogen	Pliocen	Ponţian	39,0	38	29,70
		c) Filipeşti		Neogen	Pliocen	Dacian	33,0	13,5	21,05
		3. *Cărbune brun mat*	BM				30,0	27,0	31,30
		Tipuri:							
		Şorecani		Paleogen		Oligocen	7,5	1,7	11,40
		4. *Cărbune brun lucios*	BS						
		Tipuri:							
		a) Comăneşti		Neogen	Pliocen	Meoţian	14,8	2,9	12,80
		b) Codlea*)		Jurasic	inferior	Liasic	6,0	urme	6,40
		5. *Cărbune brun huilos*	B/H						
		Tip:							
		Petrila (spălat)		Neogen	Mediteranian	Acvitanian	urme	—	4—6
Negativă	Humine foarte metamorfozate	*Huile*	H						
		Tipuri:							
		a) Lupeni**)(spălat)	HG	Cretacic şi Jurasic	Inferior inferior	Aptian Liasic	—	—	1—5
		b) Anina (spălat)	HC				—	—	4,31
		c) Baia Nouă	H/A				—	—	3,07
							—	—	0,74
		Antraciţi	A	Jurasic şi Permian	Inferior (Primar)	Liasic	—	—	0,5—2
		Tip.:							
		Schela					—	—	2,5

*) Faţă de celelalte zăcăminte liasite din R.P.R. care sînt huile, zăcămîntul liasic de la Codle

**) Deşi aparţin aceleiaşi vîrstre geologice ca şi cărbunii bruni huiloşi, cărbunii de Lupeni prez „huilă de gaz" (HG).

Scanned with OKEN Scanner

sificarea cărbunilor din R.P.R. pe baza reacției acizilor humici

...dament humici, în ...alculat la ...erii vola... ...ile a ...bunilor)		Raportat la proba de zăcământ							Raportat la masa combustibilă						
		Umiditate în %			Cenușă în %	Materii volatile în %	Putere calorifică, în kcal/kg		Compoziția elementară, în %					Putere calorifică, în kcal/kg	
	cu Na_2CO_3 5%	De imbibație	Higroscopică	Total			superioară	inferioară	Carbon	Hidrogen	Oxigen +azot	Materii volatile	Sulf combustibil	superioară	inferioară
5	25—60	70—95	9—15	80—98	2—42	30—62	4430—2700	4000—2500	54—62	5,6—6,5	32—42	60—73	0,05—5,5	4900—5800	4500—5400
5	43—60	73—86	9—11	82—97	12—42	30—49	4300—2700	4000—2500	58—62	5,6—6,5	32—33	63—68	0,08—4,1	5300—5800	5000—5400
0	35—48	67—83	13—15	80—98	8—10	49—52	4200—4090	3970—3780	57—60	5,6—6,0	32—36	65—68	0,2—1,1	5300—5700	5000—5300
0	30—45	70—86	10—14	80—90	13—29	24—52	3990—3090	3680—2840	52—57	5,6—5,8	32—40	60—69	0,1—5,1	4900—5400	4600—5100
5	26—40	76—84	9—12	85—95	2—8	54—62	4900—4400	4600—4100	56—60	6,2—6,3	33—37	68—72	0,09—0,3	5100—5600	4900—5200
0	25—50	71—85	9—13	80—98	3—34	37—62	4430—3100	3980—2900	53—60	5,9—6,4	34—41	66—73	0,03—0,5	4900—5600	4600—5300
	71	47,32	7,81	55,13	13,02	18,00	1832	1405	61,48	5,59	32,48	56,50	0,45	5750	5450
	43	51,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	38	48,0	10,0	58,0	14,45	15,80	1400	1325	59,09	5,05	34,95	57,25	0,91	5088	4816
	47	47,30	6,10	53,40	10,97	18,88	2160	1733	64,34	5,48	28,76	52,98	1,42	6060	5764
	34	27,90	8,40	36,30	14,52	27,20	2952	2593	61,92	5,30	26,16	55,32	6,6	6004	5718
	38	29,70	8,40	38,18	20,17	21,81	2496	2149	61,99	5,24	29,34	52,38	3,4	5992	5709
	13,5	21,05	9,99	31,04	15,61	28,67	3434	3090	66,29	5,49	27,34	53,74	0,88	6436	6140
	27,0	31,30	9,44	40,74	25,84	19,00	2097	1754	65,35	5,45	24,91	56,84	4,29	6273	5979
	1,7	11,40	8,24	19,64	16,68	28,80	4475	4178	71,13	5,21	17,53	45,23	6,13	7028	6747
	2,9	12,80	9,36	22,16	11,64	30,58	4680	4333	71,43	5,41	20,97	45,93	2,19	7070	6778
	urme	6,40	5,77	12,17	28,27	27,00	4332	4082	72,61	5,48	19,54	45,32	2,37	7273	6977
	—	4—6	2—5	<11	> 6	25—26	6830—6860	6550—6600	71—73	5,0	22—23	42—43	0,8—2	7550—7600	7300—7350
	—	1—5	1—4	<9	—	4—35	—	—	75—92	3,5—5,8	4—15	12—40	1—4	7600—8800	7200—8700
	—	4,31	1,39	5,70	9—10	37,4	6780—6870	6550—6630	81,32	5,21	11,27	42,2	2,20	8147	7858
	—	3,07	1,03	4,10	6—7	26,3	7450—7540	7250—8330	85,3	4,22	10,0	28,4	0,48	8382	8149
	—	0,74	0,5	1,24	4—5	10,36	8175—8270	7990—8080	88,52	3,79	7,34	10,49	0,35	8882	8686
	—	0,5—2	<1	<3	—	1—5	—	—	90—98	1—3	1—3	3—6	0,3—4	7800—8300	7700—8200
	—	2,5	0,5	<3	14—15	1,48	6680—6770	6635—6720	95,87	1,13	2,41	2,02	0,59	8150	8089

...asic de la Codlea este cărbune brun, arătînd o neconcordanță între vîrsta geologică și proprietățile chimice (respectiv vîrsta chimică). ... de Lupeni prezintă un stadiu mai avansat de metamorfozare; vîrsta lor chimică corespunde tipului de huilă tînără și anume

Inv. 185314

Tabela 8. Clasificarea cărbunilor fosili humici

Reacția acizilor humici		Specia și denumirea	Umiditatea		Analiza elementară (masă combustibilă)			Cocs, în %	Materii volatile, în %	Puterea calorifică (masă combustibilă), în kcal/kg	Aspectul cocsului
			de mină, în %	higroscopică, în %	C %	H %	O+N %				
Pozitivă	Acizi humici liberi (Na_2CO_3)	Turbă	80—90	20—30	55—60	5—6	35—39	30—35	60	5 000—5 700	pulbere
		Cărbune brun amorf, pămîntos	40—60	10—30	60—70	4—6	20—30	40	60	5 000—6 000	pulbere
	Acizi humici metamorfozați în humine (NaOH)	Lignit	35—40	10—20	60—70	5—6	22—30	40	60	5 000—6 000	pulbere
		Cărbune brun mat	5—20	5—15	60—70	5—6	22—30	40—50	60—50	5 000—6 000	pulbere
		Cărbune brun lucios	5—15	4—7	70—78	5—7	15—18	40—50	60—50	5 000—7 200	pulbere, uneori început de aglomerare
Negativă	Humine foarte metamorfozate	Huilă flambantă	4—5	4—5	75—80	4,5—5,5	15	50—60	50—40	7 200—7 600	pulbere sau slab aglomerat
		Huilă de gaz	2—3	2—3	80—85	5,0—5,8	11—13	60—68	35	7 800—8 000	topit, dar fisurat
		Huilă semigrasă (forjă)	2—3	2—3	84—89	5,0—5,5	9—11	68—74	26	8 000—8 300	cocsificat
		Huilă de cocs	1—2	1—2	86—88	5	7—9	70—75	18	8 300—8 500	cocsificat compact
		Huilă slabă (antracitoasă)	1	1	90—92	4—5	4—5	78—80	12	8 700—8 800	slab cocsificat sau aglomerat
		Antracit	0,5	1	94—98	1—3	1—3	90—98	4	8 200—8 500	pulbere

Scanned with OKEN Scanner

Clasificările industriale pot cuprinde clase granulometrice sau diferenţieri fizico-chimice şi chimico-tehnologice.

Deoarece se referă la utilizările practice ale cărbunilor, în clasificarea industrială se ţine seama de datele chimico-tehnice, aspectul cocsului etc.

În tabela 9 se arată o clasificare potrivit modului de utilizare al cărbunilor din punct de vedere chimico-tehnologic, metalurgic şi energetic (J. A. Jemciujnikov).

Tabela 9. Clasificarea industrială a cărbunilor

Sectorul de utilizare	Metoda de prelucrare	Tipuri de cărbuni	Subtipuri de cărbuni	Observaţii
Chimico-tehnologic	extracţie	cărbuni bruni amorfi şi bogheaduri stratificate (ucrainiene)	1. brichetaţi după extracţie 2. distilaţi după extracţie	cărbuni bruni ucrainieni bogheaduri stratificate
	distilare	sapropelite, liptobiolite, huile bogate în cutină, sporonină şi suberină.		sapropeliţi de Irkuţk şi Moscova, rabdopissiţi, etc.
Metalurgic	de cocserie	huile	1. cocsifiabili independent 2. cocosifiabili în amestec cu adaosuri degresante 3. cocsifiabili în amestecuri cu substanţe adipizante 4. cărbuni graşi servind drept amestec 5. cărbuni slabi servind drept amestec	cărbuni din bazinul Donetului, Kussbas şi Karaganda
Energetic	de furnal arşi direct de brichetare	unele huile slabe	1) ce pot fi brichetaţi fără liant 2) brichetaţi cu liant	în zăcămîntul de la Kemerovo (Kussbas) tot felul de cărbuni

În literatura de specialitate din U.R.S.S., pentru numirile uzuale de huile se întîlnesc notații prescurtate, arătate în tabela 10.

Tabela 10. Prescurtările pentru numirile uzuale ale huilelor din U.R.S.S.

Marca	Denumirea U.R.S.S.	Corespondentul romînesc
D	Dlinoplamenîi ugol	Huilă flambantă
G	Gazovîi ugol	Huilă de gaz
PJ	Parovicinîi jirnîi	Huilă semigrasă (energetică)
K	Koksovîi ugol	Huilă de cocs
PS	Parovicinîi spekaiuștisia	Huilă semigrasă cocsifiabilă (energetică)
T	Toștîi ugol	Huilă antracitoasă (slabă)

c) Sistemul internațional de clasificare pentru huile și antraciți

Organizația Internațională de Standardizare, ISO, Secția Combustibili Solizi, a propus un sistem de cod pentru huile și antraciți, care cuprinde 62 tipuri de cărbuni; el le divide:

— *În clase*, după conținutul de materii volatile luat drept criteriu al gradului de incarbonizare pentru cărbunii cu materii volatile mai puțin de 33%. Pentru cărbunii cu materii volatile mai mult de 33% se mai adaugă și puterea calorifică ca bază de clasificare.

— Clasele se divid în *grupe*, după indicele de umflare liberă sau indicele de aglutinare Roga.

— Grupele se divid în *subgrupe*, după capacitatea de cocsificare exprimată prin indicele de dilatare — în dilatometru — și prin proba de cocsificare , Gray-King.

Așadar, fiecare huilă se caracterizează printr-un *număr de cod* alcătuit din trei cifre, reprezentînd în ordinea de succesiune a lor: clasa, grupa, subgrupa. Evident că limitele claselor, grupelor și subgrupelor sînt mai mult sau mai puțin arbitrare, deoarece însușirile în caracterizarea cărbunilor nu pot fi perfect delimitate și prezintă astfel unele suprapuneri.

α) **Formarea claselor.** Cifra întîi din cele trei cifre ale numărului de cod înseamnă, în sistemul internațional, clasa huilei (antracitului) (tabela 11) și se stabilește pe baza procentelor de materii volatile pînă la $MV<33\%$; la $MV>33\%$ se mai adaugă, ca element de clasificare, puterea calorifică.

β) **Formarea grupelor.** Cifra a doua din cele trei cifre ale numărului de cod înseamnă, în sistemul internațional propus, grupa cărbunelui (tabela 12) și se stabilește în raport cu capacitatea de aglutinare; ca indicație se ia umflarea liberă sau indicele de aglutinare după Roga.

Tabela 11. Clasele de huile şi antraciţi

Cifra întîi de cod	Materii volatile raportate la materia combustibilă %	Puterea calorifică a cărbunelui uscat la aer şi fără cenuşă, kcal/kg	Indicaţii
0	0—3		Meta-antracit } antraciţi
IA	> 3—6,5		Antracit } antraciţi
IB	> 6,5—10		—
2	> 10—14		Huilă slabă (antracitoasă)
3	> 14—20		MV joasă } huile de forjă sau semigrase
4	> 20—28		MV medie } huile de forjă sau semigrase
5	> 28(28—33)		
6	> 33(33—41)	> 7750	MV ridicată
7	> 33(33—44)	7750—7200	MV ridicată
8	> 33(35—50)	7200—6100	MV ridicată
9	> 33(42—50)	6100—5700	MV ridicată

Umflarea liberă constituie o măsură a capacităţii de aglutinare a huilelor. Huilele, în proba cocsului, executată în creuzet de laborator, lasă un reziduu — cocsul — de aspect, formă şi mărime diferită, în directă dependenţă cu însuşirile lor aglutinante. Pentru tipizarea lor se lucrează în condiţii standardizate şi se numerotează cu cîte o cifră, după cum se vede în fig. 6; numerotarea merge pînă la cifra 9.

Indicele de aglutinare Roga se exprimă, procentual, printr-o relaţie dedusă din comportarea la un tambur standardizat a unei probe de cocs obţinută din cărbunii de studiat în amestec cu antracit, în condiţii standardizate, pe cale de laborator, reprezentînd rezistenţa mecanică a cocsului.

γ) **Formarea subgrupelor.** Cifra a treia din cele trei cifre ale numărului de cod înseamnă, în sistemul internaţional propus, subgrupa cărbunelui (tabela 13) şi indică comportarea la cocsificare a cărbunelui. Deoarece umflarea liberă

Tabela 12. Grupele de huile şi antraciţi

Cifra a doua de cod	Umflarea liberă	Cifra de aglutinare, după Roga	Indicaţii asupra capacităţii de aglutinare
0	0—0,5	0—5	neaglutinant
1	1—2	5—20	slab aglutinant
2	2,5—4	20—45	mediu aglutinant
3	4,5—9	> 45	puternic aglutinant

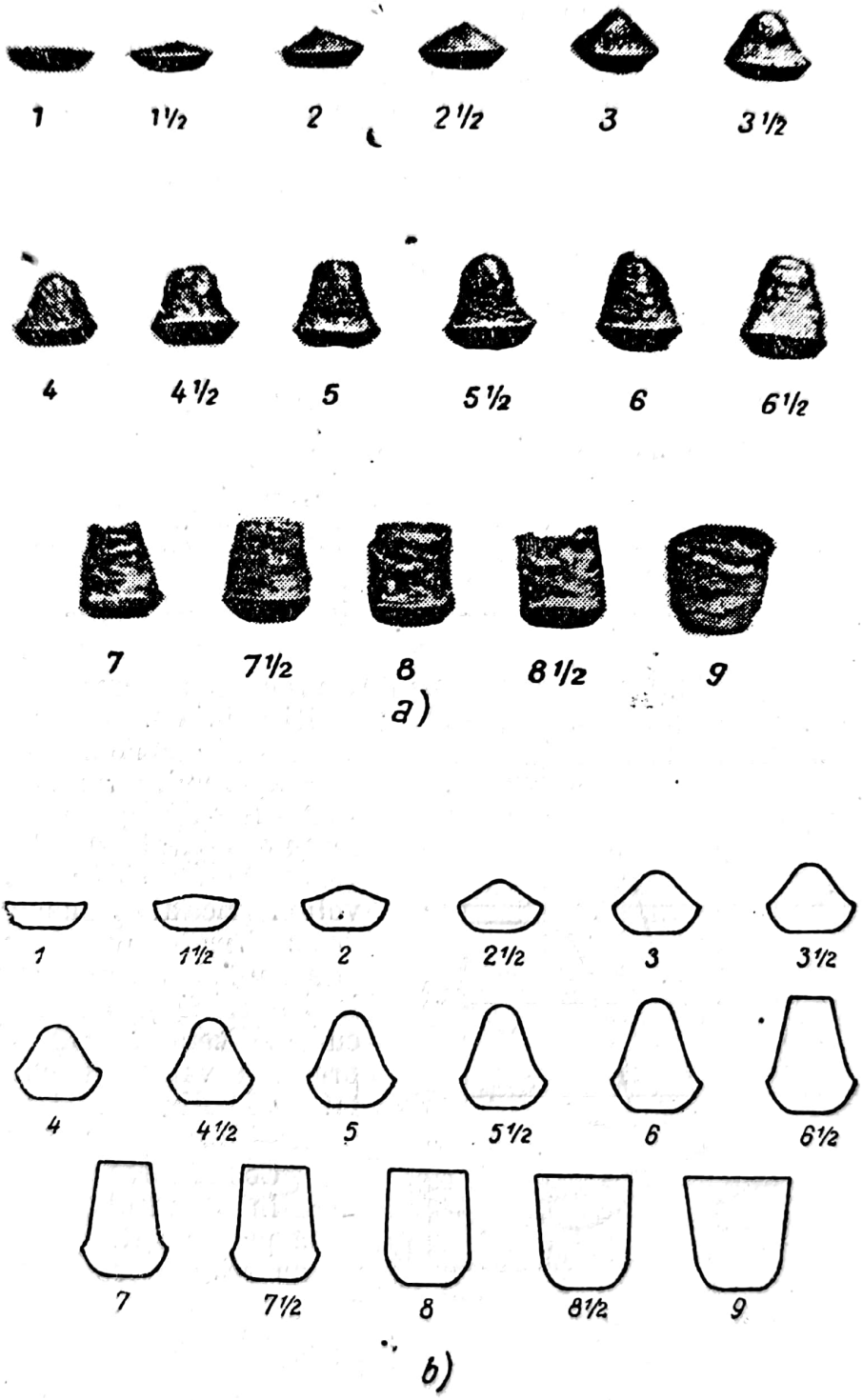


Fig. 6. Numerotarea standardizată a butonilor de cocs:
a — aspectul butonului; *b* — conturul butonului.

şi indicele de aglutinare Roga sînt probe de creuzet, deci încălzite rapid, se cerea luarea în considerare a unor caracteristici legate de utilizare industrială, de exemplu în cocserie, unde încălzirea are loc lent. În acest scop, s-au divizat grupele definite în tabela 13 pe baza de aglutinare şi umflare, în subgrupe, legate de caracteristicile de cocsificare şi exprimate atît prin comportare la dilatometru, cît şi în cocsificarea după metoda Gray-King.

Tabela 13. Subgrupe de huile şi antraciţi

Cifra a treia de cod	Comportarea la dilatometru	Cocsificare Gray—King	Indicaţii asupra comportării la cocsificare
0	nu se înmoaie	A	necocsificabil
1	numai contracţie	B — D	foarte slab cocsificabil
2	contracţie sau cel mult 0%	E — G	slab cocsificabil
3	> 0—50%	G_1 — G_4	mediu cocsificabil
4	> 50—140%	G_5 — G_8	bine cocsificabil
5	> 140%	> G_8	cocsificare excesivă

Dilatarea, la dilatometru, reprezintă, procentual, creşterea în volum, faţă de volumul iniţial, a unei pastile pregătită în condiţii standardizate, supusă pirogenării; curba de dilatare apare din mişcarea unui piston aflat pe proba de cărbune, într-un aparat standardizat, prevăzut cu un înregistrator al variaţiei volumetrice al cărbunelui. Însuşirea de cocsificare fiind diferită la diferite tipuri de huile, curba de dilatare va fi şi ea diferită, după cum se vede în fig. 7, care reprezintă variaţiile curbei de dilatare la diversele tipuri de cărbuni — huile şi antracit.

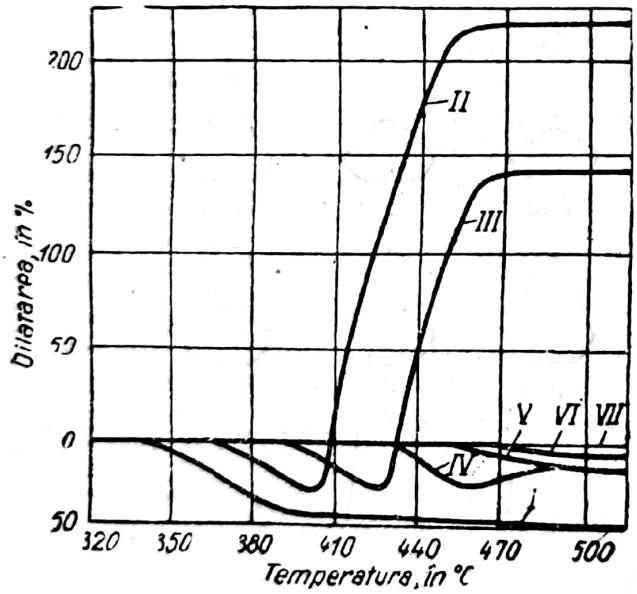


Fig. 7. Variaţiile curbei de dilatare la diverse tipuri de huile şi antraciţi:
I — huilă flambantă; *II* — huilă de gaz; *III* — huilă de cocs; *IV* — huilă de forjă; *V* — huilă de forjă; *VI* — huilă slabă; *VII* — antracit.

Cocsificarea Gray-King se execută în aparatul cu acelaşi nume, după prescripţiile corespunzătoare; reziduurile de cocsificare, însemnate cu litere de la *A* la *G*, sînt reprezentate în fig. 8 şi indică capacitatea de cocsificare a diverselor categorii de cărbuni-huile şi antraciţi.

δ) **Alcătuirea numerelor de cod.** Trebuie reţinut că nu toate grupele se împart în toate subgrupele. De exemplu, dacă un cărbune lasă un reziduu de cocsificare pulverulent, rămîne totdeauna la aceeaşi cifră de cod 0-din cifra a doua; deci, această grupă va avea numai o subgrupă. De asemenea,

un cărbune mediu aglutinant poate fi foarte slab, slab sau mediu cocsificabil. De aceea, în relaţiile dintre cifra de aglutinare şi însuşirile de cocsificare apar următoarele subgrupe, pentru fiecare din cele patru grupe, cum se vede în tabela 14.

Cele trei cifre de cod alcătuind clasele, grupele şi subgrupele, sînt coordonate într-un sistem (tabela 15).

Cum se vede, în acest sistem, o serie de căsuţe limitează, în ordine corescîndă, clasele — prima cifră de cod — în ordinea crescîndă a materiilor volatile pînă la 33% *MV*, iar pentru cărbunii cu peste 33% *MV*, în ordinea descrescîndă a puterilor calorifice. În stînga se află cifra a doua de cod — indicele de agltinuare.

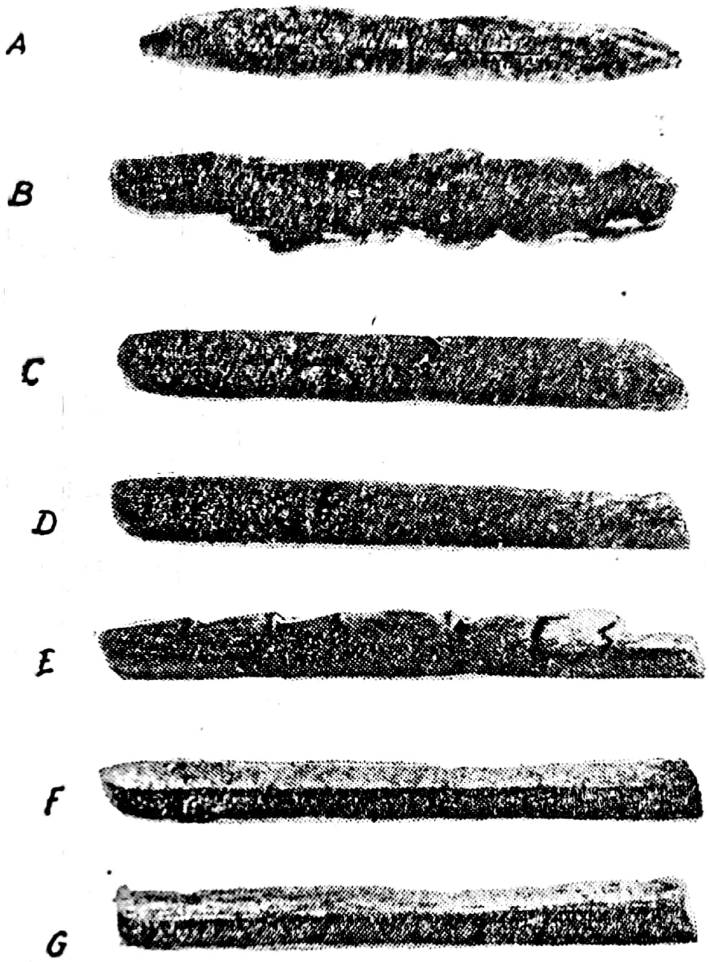


Fig. 8. Reziduurile de cocsificare după Gray-King la diversele tipuri de huile şi antraciţi

Tabela 14. Grupe şi subgrupe în sistemul de clasificare internaţional

Grupe (aglutinare)			Subgrupe (cocsificare)		
Cifra a doua de cod	Umflare	Indicaţii	Cifra a treia de cod	Dilatare	Indicaţii
3	4,5—9	puternic aglutinant	5	140	excesiv cocsificabil
			4	50—140	bine cocsificabil
			3	0—50	mediu cocsificabil
			2	0	slab cocsificabil
2	2,5—4	mediu aglutinant	3	0—50	mediu cocsificabil
			2	0	slab cocsificabil
			1	numai contracţie	foarte slab cocsificabil
1	1—2	slab aglutinant	2	0	slab cocsifiabil
			1	numai contracţie	foarte slab cocsificabil
0	0—0,5	neaglutinant	0	nu se înmoaie	necocsificabil

Tabela 15. Sistemul internaţional de clasificare pentru huile şi antraciţi

Grupe Indice aglutinare: Cifra a doua de cod	Parametri: Umflarea	Parametri: Indice de aglutinare după Roga	Numere de cod										Subgrupe Insuşirea de cocsificare: Cifra a treia de cod	Parametri: Dilatarea cu dilatometru, în %	Parametri: Cocs, după Gray-King
3	> 4	> 45					435	535	635				5	> 140	> G8
						334	434	534	634				4	> 50—140	G5—G8
						V_A 333	V_B 433	533	633	733			3	> 0—50	G1—G4
						332 a / 332 b	432	532	V_D 632	732	832		2	⩽ 0%	E—G
2	2½—4	>20—45				323	423	523	623	723	823		3	> 0—50	G1—G4
						322	422	522	622	722	822		2	⩽ 0%	E—G
						IV 321	421	521	621	721	821		1	numai contracţie	B—D
1	1—2	>5—20			212	312	412	512	612	712	812		2	⩽ 0%	E—G
					211	311	411	511	611	711	811		1	numai contractie	B—D
0	0—½	0—5		100 IA/IB	200 II	III 300	400	500	VII 600	700	800	900	0	nu se înmoaie	A

Clase												
Cifra intîi de cod	0	1		2	3		4	5	6	7	8	9
Materii volatile raportate la masa combustibilă în %	0—3	>3—10		>10—14	>14—20		> 20—28	> 28—33	> 33			
		>4—6,5	>6,5—10		>14—16	>16—20						
Puterea calorifică a cărbunelui uscat în aer (30°C, 97% umiditate relativă şi fără cenuşă) în kcal/kg	—								> 7750	7750—7200	7200—6100	6100—5700

Indicaţii pentru materii volatile	Probele de cărbune supuse studiului nu trebuie să conţină mai mult de 10% cenuşă: cele cu > 10% cenuşă vor fi supuse unei preparaţii prealabile pentru a fi aduse la <10% cenuşă
Clasa	
6: 33—41%	
7: 33—44%	
8: 35—50%	
9: 42—50%	

Scanned with OKEN Scanner

Nu este necesar să se atribuie claselor toate grupele, deoarece unele clase nu pot conţine toate grupele. Aşa de exemplu, dacă un cărbune are mai puţin de 10% *MV* şi nu prezintă însuşirea de cocsificare, clasa 1 nu poate avea decît o singură grupă, grupa 0; clasei 2 — pînă la 14% *MV* — îi aparţin numai cărbuni cu însuşiri slab aglutinante, deci clasei 2 îi revine numai încă o grupă cu cifra de cod 1. Claselor 3 — 8 le revin cărbuni din toate cele patru grupe, deci cu cifrele de cod de la 0 pînă la 3. În sfîrşit, clasa 9, cuprinzînd de asemenea cărbuni neaglutinaţi, nu mai este înşiruită.

La dreapta se află subgrupele — a treia cifră de cod — caracterizate după însuşirile de cocsificare. Şi aici, cum s-a arătat, nu apar toate subgrupele pentru fiecare subgrupă. Astfel, în clasa 3, grupa 3 nu are subgrupa 5 deoarece cărbunii cu pînă la 20% *MV* nu pot prezenta o însuşire de cocsificare excesivă; de asemenea, în clasa 7, grupa 3, nu pot apare subgrupele 4 şi 5, adică cărbuni cu bună cocsificare sau cu însuşire de cocsificare excesivă. În clasa 8, grupa 3, intră numai cărbuni slab cocsificabili; deci, acestei grupe îi revine numai subgrupa 2.

d) Sistem de clasificare pentru scopuri comerciale

Sistemul arătat în tabela 15 prevede şi o clasificare pentru scopuri comerciale, legată de utilizare, pe bază de cocsificare. Clasificarea este reprezentată (tabela 16) prin grupe comerciale notate cu cifre romane de la I pînă la VII, din care grupa V este, la rîndul ei, divizată în patru grupe comerciale, V_A pînă la V_D, cuprinzînd tipurile de huile cu o bună cocsificare.

Grupa comercială I, cu $MV > 3 - 10\%$, cuprinde antraciţii.

Grupa comercială II, cu $MV > 10 - 14\%$, cuprinde huilele antracitoase (slabe).

Grupa comercială III, cu $MV > 10 - 28\%$, cuprinde huilele slab şi foarte slab cocsificabile; deci, în această grupă se cuprind atît huilele de forjă cu cifre de cod 211 şi 311 cît şi huilele necocsificabile şi neaglutinante cu *MV* de 14% — 28%, adică cărbuni degradaţi sau care pentru alte motive (acţiune vulcanică) au pierdut însuşirile de cocsificare, avînd numerele de cod 300,400 şi 411.

Grupa comercială IV, cu $MV > 14 - 28\%$, cuprinde huilele mediu aglutinante.

Grupa comercială V cuprinde toate huilele cu mare capacitate de aglutinare, şi anume:

V_A, cu $MV > 14 - 20\%$.
V_B, cu $MV > 20 - 28\%$.
V_C, cu $MV > 28\%$, huile de gaz cu mare capacitate de aglutinare.
V_D, cu $MV > 28\%$, huile de gaz cu bună capacitate de aglutinare, totuşi mai puţin cocsificabile decît V_C.

Grupa comercială VI cuprinde huilele de gaz slab sau mediu cocsificabile sau chiar pulverulente sau slab umflate, precum şi huilele de gaz degradate.

Grupa comercială VII cuprinde huilele de gaz, dar şi huilele flambante care lasă un reziduu de cocsificare pulverulent sau cel mult slab aglomerat.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 16. Denumirea clasică a huilelor şi antraciţilor cu numerele de cod internaţionale propuse corespunzătoare, cum şi grupele comerciale respective

Tip de huilă	Materii volatile raportate la masa combustibilă %	Grupa comercială	Număr de cod	Materii volatile raportate la masa combustibilă %	Caracteristici	
					aglutinare	cocsificare
Antracit	<10	I	100	>3—10	neaglutinant	necocsificabil
Huilă slabă	10—14	II	200	>10—14	neaglutinant	necocsificabil
Huilă de c	14—19	III	211 311	> 14—20	slab aglutinant	foarte slab cocsificabil
	19	IV	321	>14—20	mediu aglutinant	foarte slab cocsificabil
Huilă grasă de cocs	19—28	V_A	332b 333	> 16—20	bine aglutinant	slab şi mediu cocsificabil
		V_B	433 434 435	> 20—30	bine aglutinant	mediu, bine şi excesiv cocsificabil
Huilă de gaz	28—35	V_C	634 635	> 30	bine aglutinant	bine şi excesiv cocsificabil
		V_D	633	> 30	bine aglutinant	mediu cocsificabil
Huilă flambantă	35—40	VI	622	> 30	mediu aglutinant	slab cocsificabil
		VII	611	>30	slab aglutinant	foarte slab cocsificabil

În tabela 17 se încadrează huilele din R.P.R. în propunerile de clasificare I.S.O.

Caracteristicile fizico-chimice, aspectul petrografic şi alte caracteristici speciale ale claselor şi grupelor de cărbuni din R.P.R. sînt date în tabela 18 (STAS 3632-52).

COMPOZIŢIA CĂRBUNILOR ŞI ANALIZA LOR

a) Compoziţia cărbunilor

Complexul de substanţe denumit „cărbune“ este format din: 1) masa organică consistînd din substanţe în a căror constituţie elementară se găsesc: carbon, hidrogen, oxigen, azot, sulf; 2) masa anorganică formată din substanţele minerale, care prin calcinare se transformă în „cenuşă“, şi 3) apă.

Această delimitare este mai mult convenţională, necesară pentru sistematizare; astfel, sulful poate să facă parte din masa organică sau din masa anor-

ganică, sau apa poate fi chimic legată la masa organică sau la masa anorganică, ca apă de constituție, sau simplă apă de îmbibație etc.

Uneori masei organice i se dă denumirea de masă combustibilă — în această denumire se cuprinde masa organică plus sulful combustibil.

α) **Masa organică a cărbunilor**. Compoziția și proprietățile masei organice variază cu vîrsta chimică sau geologică, cu specia de cărbune, cu condițiile de zăcămînt etc. Trecînd de la turbă la cărbunii bruni și apoi la huile, procentul de carbon crește continuu, în timp ce procentul de oxigen scade, iar procentul de hidrogen variază relativ puțin, arătînd o scădere mai bruscă între huile și antraciți; în același timp, puterea calorifică crește continuu. În cazul cărbunilor striați, adică cu diferiți componenți petrografici vizibili, compoziția elementară a masei organice variază cu proporția dintre acești constituenți petrografici. Astfel, conținutul de hidrogen și oxigen este foarte mic în fuzit și mai mare în vitrit și durit. Hidrogenul este legat de carbon și oxigen, dar și de sulf și azot; în cărbunii humici, conținutul lui nu depășește 7%. Oxigenul ia parte la structura grupelor carboxil și hidroxil și, eventual, dacă există, a grupelor carbonil, din cărbune. Cărbunii tineri conțin mai multe grupe carboxilice (avînd funcții acide); la cărbunii bruni bătrîni, numărul grupelor carboxilice scade și ajunge nul la huile. Grupele hidroxilice, în majoritatea cazurilor au caracter fenolic, pot fi separate destul de greu și uneori pot suporta o încălzire pînă la 500°C; ele pot fi găsite în gudroanele de la semicocsificare.

Azotul. Conținutul de azot al cărbunilor se menține, în general, la valori mici, care rareori depășesc 3%. Cel mai mare conținut îl prezintă turbele, care pot avea pînă la 3% N_2; cărbunii sapropelici au maximum 1%, iar cei humici și sapropelo-humici deseori 2% N_2.

Nu se știe încă exact ce compuși ai azotului se găsesc în cărbunii fosili. O parte neînsemnată de azot o formează componenții cu grupe amidice, care, la tratarea cărbunelui cu soluții apoase alcaline, degajă cantități mici de amoniac; o parte mai însemnată se găsește în aminoderivați cu structură ciclică sau aciclică. Aminoacizii din turbe se formează ca produși de descompunere a proteinelor și dispar prin incarbonizare. Combinațiile ciclice pot avea două surse: clorofila sau derivații pirolici (mai ales pentru cărbunii sapropelici și sapropelo-humici). Altă parte de compuși ciclici cu azot o formează componenții tubstanțelor humice provenind din condensarea aldozelor cu amino-acizii. Azotul este conținut aproape în totalitatea sa în masa organică; aceasta se descompune, la pirogenare, o parte din azot rămînînd în semicocs sau în cocs. Cu cît cărbunele este mai tînăr, cu atît rămîne mai puțin azot în semicocs (de exemplu, în semicocsul de turbă rămîne mai puțin de jumătate din azotul conținut de turbă).

Azotul rămas în semicocs sau în cocs are proprietăți diferite, în funcție de temperatura de pirogenare și natura cărbunelui de la care s-a pornit. Nu se cunosc însă factorii care determină aceste schimbări; astfel, azotul se poate îndepărta mult mai ușor din semicocs decît din cocs, prin tratare cu un curent de hidrogen sau vapori de apă.

Studiul combinațiilor azotului din cărbunii fosili a urmărit posibilitățile de a se obține cantități cît mai mari de amoniac în procesele tehnologice. Simpla determinare a azotului este necesară numai pentru stabilirea compoziției elementare.

Azotul conținut în cocs nu influențează proprietățile tehnice ale cocsului.

Tabela 17. Incadrarea huilelor din R.P.R. (spălate

Nr. crt.	Cărbune	Umiditate higroscopică a cărbunelui uscat la aer, în %	Cenușă, în %	Materii volatile raportate la masa combustibilă, în %	Reziduu solid (cocs) în %	Puterea calorifică raportată la masa combustibilă în kcal/kg		Cărbune raportat la masa combustibilă, în %	Hidrogen raportat la masa combustibilă, în %	azot+oxigen+sulf raportat la masa combustibilă, în %
						inferioară	superioară,			
1	Petrila	3,50	5,95	45,9	54,9	6935	6632	75,60	5,25	19,15
2	Aninoasa	3,04	6,86	42,5	58,7	7235	6922	77,30	5,15	17,55
3	Vulcan	2,95	6,80	42,7	58,6	7348	7069	77,32	4,83	17,85
4	Lupeni	1,39	9,91	42,2	61,2	8147	7858	81,32	5,21	13,43
5	Uricani	1,46	7,01	41,7	60,24	7961	7654	80,29	4,98	14,73
6	Cozla-Drencova	1,00	5,34	34,0	66,8	8202	7903	84,90	5,43	9,67
7	Secul	0,73	8,70	34,5	68,0	8350	8093	86,30	4,90	8,80
8	Anina-Sud	1,17	4,84	30,0	70,4	8181	7951	84,4	4,12	11,48
9	Anina-Vest	1,03	6,34	28,4	72,3	8382	8148	85,3	4,22	11,48
10	Doman	0,46	9,64	19,2	82,2	8547	8327	91,34	4,02	4,64
11	Baia-Nouă	0,74	4,67	10,9	88,82	8882	8682	88,52	3,79	7,69

T_i = temperatura inițială;
T_f = temperatura finală;
α = unghiul citit la dilatometru.

Scanned with OKEN Scanner

la cenușă < 10%) în clasificarea internațională

Indice de umflare	Indice Roga	Indice Gray-King	Indice dilatometrie (după Kattwinkel-Baum Schiromoura)	Rezistența la tambur de laborator	Aspectul cocsului din determinarea Koppers	Clasificarea cărbunilor după STAS 3632—52	Indice de cod din proiectul de clasificare internațională I. S. O.
1	6,5	C	$T_i = 322°C$ $T_f = 443°C$ $\alpha_{min} = 8$ mm	<10 mm 100%	început de aglutinare	cărbune brun huilos	811 VII
1	13	C	$T_i = 353°C$ $T_f = 448°C$ $\alpha_{min} = 8$ mm	> 10 mm 48,6% <1 mm 43,3%	slab aglomerat	huilă cu flacără lungă	811 VII
1,5	14	D	$T_i = 370°C$ $T_f = 446°C$ $\alpha_{min} = 14$ mm	> 10 mm 73,9% < 1 mm 10,3%	topit compact	huilă de gaz	711 VII
2,5	27	G_1	$T_i = 342°C$ $T_f = 465°C$ $\alpha_{min} = 7$ mm $\alpha_{max} = 3$ mm	> 10 mm 80 % < 1 mm 11,5 %	ușor umflat, spongios spre compact	huilă de gaz	623 VI
2,0	16	G	$T_i = 341°C$ $T_f = 445°C$ $\alpha_{min} = 9$ mm $\alpha_{max} = 1$ mm	> 10 mm 81 % < 1 mm 13 %	topit puțin umflat	huilă de gaz	612 VI
4,5	75	G_4	$T_i = 334°C$ $T_f = —$ $\alpha_{min} = 10$ mm $\alpha_{max} = 33$ mm	> 10 mm 62,4% < 1 mm 29,4%	foarte umflat, topit	huilă grasă	635 V_c
5,5	69	G_4	$T_i = 360°C$ $T_f = 524°C$ $\alpha_{min} = 7$ mm $\alpha_{max} = 87$ mm	> 10 mm 71,7% < 1 mm 14,6%	topit foarte umflat	huilă grasă	635 V_c
2,0	18	E-F	$T_i = 367°C$ $T_f = 493°C$ $\alpha_{min} = 7$ mm	> 10 mm 78,1 % < 1 mm 13,1 %	dur rezistent compact	huilă de cocs	412 IV
2	21	E-F	$T_i = 347°C$ $T_f = 440°C$ $\alpha_{min} = 10$ mm	> 10 mm 78,5% < 1 mm 11,4%	idem	huilă de cocs	412 IV
1	7,5	B	$T_i = 440°C$ $T_f = 505°C$ $\alpha_{min} = 2$ mm	<10 mm 100%	ușor aglutinat	huilă slabă degresantă	311 III
0	0	A	—	praf	praf	huilă antracitoasă	200 II

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 18. Caracteristicile fizico-chimice, aspectul petrografic şi alte

Clase		Grupe		Umiditatea higroscopică a cărbunelui uscat în aer, în %	Umiditatea totală a probei de laborator, în %	Materii volatile raportate la masa combustibilă, în %	Puterea calorifică superioară raportată la masa combustibilă, în kcal/kg	Puterea calorifică inferioară raportată la masa combustibilă, în kcal/kg
Denumire	Simbol	Denumire	Simbol					
1. Turbă	T	—	—	<30	30—90	65—75	4 800—5 600	4 500—5 300
2. Cărbune brun	B	2.1. Cărbune brun pămîntos	BP	<20	20—65	55—75	5 300—6 500	5 000—6 200
		2.2. Cărbune brun lemnos (lignit)	BL	9—20	17—45	53—68	5 600—6 600	5 300—6 300
		2.3. Cărbune brun mat	BM	8—15	10—20	45—55	6 000—7 000	5 700—6 700
		2.4. Cărbune brun cu luciu smolos	BS	5—10	6—15	43—53	6 200—7 500	5 900—7 200
3. Cărbune brun huilos	B/H	—	—	2— 5	3— 7	42—52	6 400—7 700	6 100—7 400
4. Huilă	H	4.1. Huilă cu flacără lungă	HL	2— 3	3— 7	41—50	6 800—7 800	6 500—7 500
		4.2. Huilă pentru gaz	HG	1—2,5	3— 7	35—45	7 000—8 400	6 700—8 100
		4.3. Huilă grasă	HGr	1—2,5	2— 5	25—38	7 300—8 700	7 000—8 400
		4.4. Huilă pentru cocs	HC	1—2,5	2— 5	19—32	7 500—8 800	7 300—8 600
		4.5. Huilă slabă degresantă	HS	<2	<5	10—19	7 900—8 900	7 700—8 700
		4.6. Huilă antracitoasă	H/A	<1,5	<5,0	4—10	8 200—8 800	8 100—8 700
5. Antracit	A	—	—	<7	<10	1— 4	7 800—8 400	7 700— 8 300

caracteristici speciale ale claselor și grupelor de cărbuni din R.P.R.

Acizi humici, în %	Aspectul cocsului	Conținutul de carbon raportat la masa organică, în %	Conținutul de hidrogen raportat la masa organică, în %	Conținutul de oxigen și azot raportat la masa organică, în %	Aspectul cărbunelui și caracteristici speciale
25—75	praf	52—62	5,5—6,6	31—43	Structură vegetală fibroasă pronunțată. Culoare: galben-deschis pînă la brun-negru
30—80	praf	60—68	5,3—6	26—35	Aspect pămîntos amorf sfărîmicios, fără structură vegetală. Spărtură mată, pulverulentă. Culoare: brun-închis. Se poate bricheta fără liant. Urmă brună
5—35	praf	62—72	5,2—5,9	22—33	Aspect lemnos. Culoare: galben-brun pînă la negru. Structură lemnoasă pronunțată. Exfoliere naturală. Spărtura lemnoasă conține uneori incluziuni cu aspect pămîntos sau negru lucios. Urmă brună
1—20	praf	67—74	5,0—5,7	20,3—28	Aspect mat, pietros. Culoare: brun-negru, eventuale urme de structură lemnoasă. Spărtura complet plană, uneori pămîntoasă. Urmă brună
1—5	praf	69—78	5,0—5,7	20,3—28	Aspect smolos lucios. Culoare: negru-brun, pînă la negru. Structura compactă. Spărtura concoidală. Urmă brună-închis
urme	praf; uneori cu început de aglomerare	70—79	4,8—5,7	16—25	Culoare: negru. Fișii alternative lucioase, mate. Spărtură plană sau plan-concoidală. Urmă neagră cu nuanță brună
0	slab aglomerat	75—80	4,5—5,5	14,5—21	Culoare: negru. Fișii alternative lucioase, mate. Spărtura plan-concoidală. Urmă neagră cu nuanță brună
0	umflat pînă la spongios	75—84	4,5—5,5	10,5—21	Culoare: negru. Stratificare puțin clară; lucios. Spărtură plană sau concoidală. Urmă neagră cu nuanță brună
0	umflat	78—88	4,5—5,5	6,5—18	Culoare: negru. Luciu puternic, de cele mai multe ori sfărîmicios și prăfos. Urmă neagră
0	dur, rezistent și compact	81—90	4—5	6—15	Culoare: negru. Luciu puternic, de cele mai multe ori sfărîmicios și prăfos. Urmă neagră
0	de la aglomerat pînă la praf	86—92	3,5—4,8	3,2—11	Culoare: negru. Luciu puternic, de cele mai multe ori sfărîmicios și prăfos. Urmă neagră
0	praf	88—94	3,5—4,8	1,2—9	Culoare: negru. Luciu puternic, de cele mai multe ori sfărîmicios și prăfos. Urmă neagră
0	praf	92—98	1—4	0,5—.	Culoare: negru. Luciu metalic, de obicei sfărîmicios. Urmă neagră

Scanned with OKEN Scanner

Bilanţul repartiţiei azotului în produsele de semicarbonizare este arătată în tabela 19.

Tabela 19. Bilanţul repartiţiei azotului în produsele de semicarbonizare

Cărbunele	Azot, în %, în				
	cărbune	semicocs	gudron	apă	gaze
Cărbune brun	100	67,53	4,38	1,02	27,07
Huilă	100	82,55	15,94	1,14	0,37

Sulful. Sulful constituie un element nedorit în cărbunii folosiţi, fie în diferite procese tehnologice, fie pentru combustie. După proveniență, se deosebeşte: 1) s u l f u l p r i m a r, din materialul vegetal de geneză şi 2) s u l f u l s e c u n d a r, din transformarea sulfaţilor aduşi din afara zăcămîntului. Sulfaţii au fost reduşi de bacterii la hidrogen sulfurat, mai rar la sulf elementar, care cu sărurile de fier au format sulfuri — pirită sau marcasită.

Se consideră ca s u l f t o t a l, sulful sub formă de sulf organic, sulf piritic (sulfuri) şi sulf sulfatic (din sulfaţi). În procesele de pirogenare, o parte din sulf trece în gazele de pirogenare; el ar trebui să se denumească s u l f v o l a t i l ; sulful rămas prin combustie în cenuşă se numeşte s u l f f i x ; sulful care la arderea combustibilului trece în bioxid de sulf se numeşte s u l f c o m b u s t i b i l (uneori i se spune greşit sulf volatil).

Conţinutul total de sulf variază în limite largi chiar pentru acelaşi zăcămînt. Astfel, cărbunii romîneşti au un conţinut de sulf în medie 2 — 3%, variind de la 0,3%, pentru o probă din antracitul de la Schela, şi 8%, pentru o probă din huila de la Cozla. Cărbunii bruni din bazinul Moscovei au în medie 4% sulf, variind între 1 şi 15%, datorită mai ales conţinutului variabil de pirită.

Comportarea diferitelor varietăţi de sulf în procesele tehnologice are un mare interes practic. S-au făcut studii în legătură cu îndepărtarea sulfului din cărbunii iniţiali, precum şi din produsul final de pirogenare şi modul de repartizare al sulfului în produsele pirogenării (distilării).

a) Îndepărtarea parţială a sulfului piritic din cărbunii bruţi se realizează prin spălare sau flotaţie. În laborator, sulful piritic se înlătură prin spălarea cărbunelui cu acid clorhidric.

b) La semicarbonizarea cărbunilor, o parte din sulf rămîne în semicocs, iar restul trece în materiile volatile, repartizat între gudron, gaz şi apă. În general, conţinutul de sulf al semicocsului, exprimat în procente din substanţa uscată, este apropiat de conţinutul în sulf al cărbunelui iniţial.

În timpul semicarbonizării, sulfurile din cărbuni se transformă uneori parţial în sulfură de fier şi sulf elementar, în timp ce sulful din sulfaţi poate trece în parte ca sulf piritic. Sulful organic se degajă în mare parte sub formă de hidrogen sulfurat şi combinaţii organice, reacţiile de formare începînd chiar şi înainte de 300°C. În timpul procesului de pirogenare, o parte din sulful piritic trece în sulf organic.

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 20 se indică variația sulfului, în funcție de temperatură, pentru o probă de cărbune, iar în tabela 21, repartizarea lui în produsele de semicarbonizare, pentru cîțiva cărbuni.

Tabela 20. Variația diferitelor forme de sulf într-un cărbune pirogenat, în raport cu temperatura

Natura sulfului	Temperatura, în °C					
	0	300	400	500	600	1 000
	Sulf raportat la cărbunele uscat la aer, în %					
Sulf piritic	1,75	1,75	1,42	0,31	0,00	0,00
Sulf sulfatic	0,71	0,55	0,44	0,01	0,01	0,00
Sulf organic	1,79	1,63	1,51	1,70	1,87	1,81
Sulf ca sulfură (FeS).	0,00	0,13	0,44	0,93	0,82	0,84
Hidrogen sulfurat . .	0,00	0,19	0,39	1,20	1,39	1,44

Tabela 21. Bilanțul sulfului în produsele de semicarbonizare

Tipul cărbunelui	Sulf total, în %	Sulf, în %, în				
		cărbune	semicocs	gudron	gaze	apă
Turbă	0,33	100	77,23	19,81	2,95	—
Cărbune brun . . .	5,81	100	56,86	6,81	30,15	6,18
Huilă	3,80	100	51,30	9,30	25,40	14,00

c) Sulful este un component supărător mai ales în cocsurile de siderurgie și turnătorie, sub orice formă s-ar găsi, ceea ce nu este cazul dacă cărbunele ar fi folosit pentru combustie; aici interesează procentul de sulf combustibil.

În tabela 22 se dă repartizarea sulfului pentru două probe de huilă de la Lupeni și în cocsurile rezultate la 950°C.

Pentru îndepărtarea sulfului din cocs s-au făcut numeroase cercetări, în general fără rezultat industrial; metodele propuse se reduc la:

Tabela 22. Repartizarea sulfului în cărbunii de Lupeni și în cocsul respectiv

Felul sulfului	Sulf, în %, în			
	Proba nr. 1		Proba nr. 2	
	huilă	cocs	huilă	cocs
Sulf total	2,00	2,27	4,19	3,94
Sulf organic	0,92	1,41	1,91	3,10
Sulf sulfură	0,99	0,73	2,17	0,63
Sulf sulfatic	0,09	0,13	0,11	0,21

Scanned with OKEN Scanner

— oxidarea sulfului în timpul procesului de cocsificare cu aer, vapori de apă sau chiar clor;

— reducerea sulfului şi formarea de componenţi volatili, de exemplu hidrogen sulfurat;

— oxidare şi reducere concomitentă de exemplu cu vapori de apă;

— fabricarea cocsului dintr-un amestec de huilă cu diferite substanţe, de exemplu săruri, oxizi metalici, capabile de a transforma sulful în compuşi uşor de înlăturat.

Dintre aceste metode, reducerea directă a sulfului cu ajutorul hidrogenului sau cu gaz de cocserie dă rezultate bune, dar vaporii de apă reacţionează şi cu cocsul, dînd pierderi şi mărind cantitatea relativă de cenuşă în cocsul rămas.

Adăugînd oxizii de fier la huilă pentru cocsificare, se măreşte valoarea cantităţii relative de sulf rămasă în cocs şi nu se întrevede posibilitatea ameliorării în acest fel.

β) **Masa anorganică (cenuşa)**. Cenuşa reprezintă rezultatul transformării prin calcinare (ardere) a substanţelor minerale din cărbune.

Substanţele minerale conţinute în cărbune se pot împărţi, după proveniență, în două categorii:

— substanţe minerale conţinute în materialul genetic — cenuşa primară, inerentă;

— substanţe minerale introduse din afară în zăcămint — cenuşa secundară, adventivă.

În timpul procesului de turbificare, oxizii metalici, conţinuţi în materialul genetic, au reacţionat cu acizii humici sau cu polimerii înalţi ai acizizilor graşi (cazul cărbunilor sapropelici), formînd săruri insolubile în apă, sau cu acizii organici inferiori, formînd săruri solubile. O parte din aceste substanţe minerale au fost spălate de ape (mai ales dacă au fost sărurile metalelor alcaline), micşorînd mai mult conţinutul de substanţe minerale din materialul genetic. Aşadar, cenuşa primară este o fracţiune relativ mică faţă de cenuşa totală.

Mai mult, se întîlnesc cărbuni cu conţinut mare de cenuşă provenită mai ales din materialul anorganic adus de vînt sau ape, ca material solubil, insolubil sau suspensii. Substanţele minerale introduse din afară sînt repartizate neregulat în zăcămîntul de cărbune; ele pot forma straturi intermediare, concreţiuni, granule, rezultînd aşa-numita „cenuşă amestecată mecanic".

Apele au adus în zăcămîntul de cărbuni în formaţie diverse săruri solubile sau insolubile, ca suspensii. Unele din aceste săruri au intrat în reacţie cu componenţii cărbunilor. Astfel, în turbării, carbonaţii acizi au fost descompuşi de acizii humici şi au rezultat humaţi; sulfaţii de calciu şi magneziu au intrat în reacţii de dublu schimb cu diverşii humaţi etc. În acest fel, compoziţia iniţială a cărbunilor s-a schimbat: sulfatul de fier, sub acţiunea proceselor de reducere, a trecut în sulfură de fier; tot aşa şi hidrogenul sulfurat, rezultat la descompunerea proteinelor, a transformat sărurile de fier în sulfură de fier, care s-a transformat apoi în pirită sau marcasită (FeS_2), foarte des întîlnite în cărbuni. Aşadar, unele substanţe anorganice solubile apar, în urma transformărilor, ca fiind introduse mecanic.

La arderea cărbunilor pînă la cenuşă, substanţele minerale se transformă, după condiţiile de ardere, încît conţinutul de cenuşă nu este identic cu conţinutul substanţelor minerale iniţiale. De exemplu, carbonaţii din substanţa minerală a cărbunelui, prin calcinare, se transformă în oxizii metalici espectivi, iar bioxidul de carbon se înglobează eronat la masa organică. Ast-

fel, pentru un cărbune care conține 5% carbonat de calciu, pierderea în bioxid de carbon, la calcinare, reprezintă 2,2%, iar pentru același procent de carbonat de magneziu, 2,6%, procente care se adună greșit la substanța organică.

Prin urmare, conținutul în cenușă și compoziția ei variază în limite foarte largi pentru diferite zăcăminte sau chiar pentru același zăcământ, ca urmare a provenienței diferite a materialului genetic cît și a adaosurilor de cenușă secundară.

Conținutul de cenușă al probelor medii de cărbuni are importanță pentru caracterizarea calităților lor la combustie, dar nu dă o imagine asupra repartizării reale a substanțelor minerale în întreaga masă a cărbunilor, deci nu poate duce la concluzii de ordin tehnologic.

În afară de faptul că cenușa constituie un balast nedorit, substanțele minerale ușor fuzibile provoacă o zgurificare a cenușii pe grătar, îngreunînd arderea. Este cazul huilei de la Cozla; aceasta dă prin ardere o cenușă cu punct de fuziune destul de coborît (900 — 1 000°C), din cauza conținutului mare de alcalii, care au rolul de fondant. Cenușile de culoare brun-roșcată (conținînd oxizi de fier) sînt mai fuzibile decît cele de culoare deschisă (ce conțin oxid de aluminiu, bioxid de siliciu etc.). Pirita este un component deosebit de dăunător, deoarece, prin ardere, formează oxid de fier și bioxid de sulf, sau se oxidează la sulfat, care, la temperatură ridicată, poate degaja trioxid de sulf.

Compoziția substanțelor minerale este foarte importantă pentru huilele de cocs, la care cantitatea de cenușă trebuie să fie cît mai mică, deoarece rămîne în cocs. Astfel, un conținut mare de magneziu și calciu atacă și distruge zidăria cuptoarelor, iar un cocs conținînd oxizi de fier are o reactivitate mai pronunțată și se aprinde mai ușor.

Influența cenușii se remarcă și la semicarbonizare; diferiți componenți influențează viteza de descompunere a substanțelor organice și dau naștere la complicații în timpul procesului. De exemplu, introducerea de oxizi de fier în turbă duce la o mărire a reactivității semicocsului obținut.

Dintre componenții petrografici, fuzitul are conținutul cel mai mare de cenușă, duritul mai puțin, iar vitritul, cel mai puțin.

γ) **Apa.** Apa constituie un balast supărător în folosirea cărbunilor, deoarece necesită o cantitate de căldură pentru evaporare și, împreună cu „cenușa", micșorează puterea calorifică a cărbunilor.

Umiditatea totală poate fi separată în: umiditate de suprafață (superficială) — zăcământ, depozit, adventivă (datorită unor condiții ocazionale — și umiditate higroscopică — coloidă, intrinsecă, interioară (care dă indicații asupra elementelor constitutive ale cărbunelui).

Apa din cărbuni este legată parțial de masa organică și parțial de masa minerală. În cazul cărbunilor cu conținut mic de cenușă, apa legată de masa minerală nu are un rol prea important; în schimb, la conținuturi mari de cenușă (peste 15%), cantitatea de apă astfel legată devine importantă și poate influența datele analizei elementare, mai ales pentru cenușile cu conținut mare de silicați de aluminiu.

Cărbunii humici tineri, mai mult decît cei bătrîni, au un schelet humic străbătut de capilare, care, la un cărbune proaspăt extras, sînt pline cu apă. Prin uscare, ca la orice gel, se mărește suprafața internă (proprietățile fizice sînt în directă legătură cu proprietățile suprafețelor și capilarelor).

Pentru un cărbune brun cu 12 — 20% umiditate s-a determinat ordinul de mărime al diametrului capilarelor (4 — 140μμ); se presupune că pînă la 12% umiditate, capilarele sînt elastice și pline cu apă, uscarea producînd numai o contracție volumetrică pînă la 30 — 35%; prin uscare sub 12% umiditate, ca-

pilarele pierd elasticitatea şi devin rigide; se golesc de apă, iar locul gol se umple cu aer.

Apa din cărbunii humici poate fi legată chimic — apă de constituţie — apă aflată pe pereţii capilarelor — apă intercapilară — şi în interiorul capilarelor — apă intracapilară. La aceste trei categorii de apă se adaugă, pentru turbe: apă de adsorbţie (coloidă) şi apă osmotică.

Stadnikov, asemănînd cărbunii cu coloizii organici, deosebeşte două categorii de apă: apă de îmbibaţie (preluată de coloid prin înmuiere în apă) şi apa de adsorbţie (în echilibru cu vaporii de apă din atmosferă în funcţie de tensiunea de vapori a umidităţii din mediul înconjurător). Procesul de adsorbţie devine ireversibil prin repetarea deshidratării, dar mai ales prin deshidratare termică (uscare).

Cărbunii săraci în cenuşă se deshidratează uşor, iar cei bogaţi în cenuşă, mai greu, necesitînd, în majoritatea cazurilor, fie o încălzire îndelungată la 105°C, ceea ce nu se obişnuieşte, fie o încălzire pe o durată mai scurtă, la o temperatură mai ridicată, ceea ce duce la descompunerea masei organice a cărbunelui. Mai greu se deshidratează cărbunii cu conţinut mare de argilă.

Între coloizii organici ai cărbunilor, substanţele humice — solubile în alcalii — au cea mai mare putere de adsorbţie, pe cînd produsele de polimerizare adsorb mai puţin, iar cerurile şi răşinile, de loc; de aceea, cărbunii sapropelici adsorb puţină apă în comparaţie cu cei humici, iar dintre cărbunii humici, turbele adsorb cel mai mult. Prin procesul de incarbonizare, procentul de umiditate merge descrescînd pentru cărbunii de aceeaşi provenienţă, datorită îmbătrînirii coloizilor.

În general, cărbunii fosili — mai ales acei la care procesul de metamorfozare este mai înaintat — sînt coloizi ireversibili şi pierd proprietatea de a mai adsorbi apă după uscare sau prin îmbătrînire. Totodată, prin îmbătrînire, pierd şi proprietatea de a se îmbiba cu apă.

În zăcămînt, cărbunii vin în contact cu apa, din care reţin o cantitate corespunzătoare tensiunii de vapori din spaţiul respectiv. Turbele şi cărbunii tineri mai conţin şi o cantitate de apă de îmbibaţie.

Ţinuţi la aer, cărbunii pierd în primul rînd apa de îmbibaţie, pînă la tensiuni egale cu cea atmosferică. Pierderea apei de adsorbţie decurge relativ încet, iar echilibrul nu se stabileşte în timpul ţinerii probelor în laborator (1—2 zile), aşa încît noţiunea de umiditate higroscopică nu poate fi precis definită, cu atît mai mult cu cît şi tensiunea vaporilor de apă din atmosferă este variabilă.

Noţiunea de apă (umiditate) higroscopică nu are o semnificaţie riguros ştiinţifică, dar are importanţă practică, deoarece dă o imagine aproximativă asupra modificării conţinutului natural în apă în timpul transportului sau stocajului. Ea este considerată ca o caracteristică a cărbunilor de vîrste diferite şi deci poate fi folosită în oarecare măsură pentru caracterizarea speciilor de cărbuni; uneori, însă, variază între limite foarte largi.

Conţinutul de apă poate varia chiar în diferitele straturi ale aceluiaşi zăcămînt.

b) Analiza cărbunilor fosili

Analiza cărbunilor fosili poate privi proprietăţile chimice sau cele fizice.

Metodele de analiză chimică pot fi împărţite în cinci grupe, în legătură cu scopul urmărit în cercetarea cărbunilor fosili. Acest scop poate fi: cerce-

Scanned with OKEN Scanner

tarea tehnică a cărbunelui pentru stabilirea, fie a proprietăților ca materie primă, fie pentru combustie, sau cercetarea științifică a compoziției și a proprietăților fizico-chimice a cărbunilor. Aceste cinci grupe sînt:

— analiza imediată (tehnică);
— analiza elementară;
— analize speciale cerute de procesele tehnologice;
— analiza grupelor funcționale;
— analiza combinațiilor chimice existente în cărbuni.

Se va da o privire generală a metodelor de analiză urmînd ca amănuntele operative să fie căutate în normele standard sau în literatura de specialitate.

α) **Proba medie pentru combustibili solizi.** La combustibilii folosiți pentru ardere interesează:

— compoziția granulometrică (granulația, mărimea);
— conținutul de umiditate, U;
— conținutul de cenușă, A, și proprietățile acesteia;
— conținutul de materii volatile, MV;
— conținutul de carbon fix, C_f;
— compoziția elementară (C, H, S, N, O);
— puterea calorifică, H (superioară H_s, inferioară H_i);
— stabilitatea chimică.

Aceste caracteristice se stabilesc prin analiza probelor medii luate dintr-o cantitate mare sau dintr-un lot de cărbuni.

Lotul se definește ca un conglomerat de elemente eterogene; el se poate descompune în cantități elementare, sau este format din cantități elementare: un grăunte, o lopată, o cupă de elevator, o roabă, un vagonet etc.

1. *Erori.* Fiecare cantitate elementară, prin reducere la proba medie, prezintă la analiză valori diferite pentru o anumită caracteristică, notate cu x_1, x_2...., x_k, pentru un număr k de cantități elementare.

Media caracteristicelor, x_m determinate pentru acest număr de cantități elementare este dată de relația:

$$x_m = \frac{\sum_1^k x_i}{k}, \tag{1}$$

iar abaterea unei valori x_i de la media x_m este egală cu:

$$\Delta i = x_m - x_i. \tag{2}$$

Ea poate fi pozitivă sau negativă.

Eroarea medie a valorilor x_i, notată cu μ, se calculează astfel:

$$\mu = \sqrt{\frac{\sum_1^k (x_m - x_i)^2}{k - 1}} \tag{3}$$

și este considerată ca măsură pentru eterogenitatea existentă între cantitățile elementare considerate. Astfel, probabilitatea ca valoarea absolută a unei abateri Δi să fie mai mică decît μ este de 68,3%, iar probabilitatea ca o abatere Δi să fie mai mică decît 2,576 μ este de 99%; cu alte cuvinte, pentru

Scanned with OKEN Scanner

una din 100 cantităţi elementare există probabilitatea ca abaterea de la media x_m să fie mai mare decît e = 2,576 μ.

Media x_m reprezintă cu atît mai exact o caracteristică a lotului, cu cît numărul valorilor elementare considerate pentru această caracteristică este mai mare şi cu cît media x_m se apropie de o valoare limită x, care este adevărata caracteristică a lotului.

Eroarea medie a lui x_m faţă de x, notată cu μ_k, este dată de formula:

$$\mu_k = \frac{\mu}{\sqrt{k}}. \tag{4}$$

Pentru fiecare combustibil şi pentru cantităţi elementare date (de exemplu, o lopată), μ are o valoare fixă, în general mai mare decît se poate tolera în interesul exactităţii cu care trebuie caracterizat materialul.

Dacă limita tolerabilă pentru eroarea medie μ_k este dată, atunci numărul necesar al cantităţilor elementare de considerat se calculează din formula:

$$k = \left(\frac{\mu}{\mu_k}\right)^2. \tag{5}$$

De exemplu, dacă eroarea medie a cantităţilor elementare μ, este egală cu 3 unităţi, iar aceea tolerată pentru x_m faţă de x, adică μ_k este de 0,6 unităţi, rezultă că numărul cantităţilor elementare de considerat este:

$$k = \left(\frac{3}{0{,}6}\right)^2 = 25.$$

2. *Proba mare.* Se numeşte probă mare totalitatea cantităţilor elementare extrase dintr-un lot, cu scopul de a obţine, prin analiză, valori destul de exacte pentru caracteristicele acestuia.

Numărul cantităţilor elementare din care trebuie alcătuită o probă mare se calculează după normele în vigoare, iar scoaterea acestora din lot se face, de asemenea, respectînd anumite reguli.

Cantitatea probei mari, G, în kg, nu depinde de mărimea lotului, ci de:

— mărimea cantităţilor elementare, g, în kg; de exemplu o lopată cu cărbune;

— gradul de eterogenitate al combustibilului exprimat prin eroarea medie, μ, a caracteristicii căutate (v. mai jos);

— precizia dorită şi definită prin eroarea medie μ_k admisă pentru întreaga probă mare;

— un coeficient de siguranţă, $a > 1$ (în general $a = 2$), astfel că:

$$G = a\ k\ g.$$

Eroarea medie μ se determină pe cale experimentală pentru fiecare combustibil (pentru cărbunii din ţară, v. tabela 23) şi pentru că la cărbuni

substanţele minerale au cea mai mare influenţă asupra gradului de eterogenitate, este logic ca eroarea medie să crească cu conţinutul în cenuşă. De altfel ar putea fi considerate şi alte caracteristice. Astfel, pentru cărbunii de 0—80 mm, tabela 23 conţine valorile normale pentru eroarea medie şi valabile pentru cantităţi elementare de 1,25—2,50 kg; ele se pot aplica şi pentru cărbunii care conţin blocuri şi bolovani, prin mărirea corespunzătoare a cantităţilor elementare (g).

Tabela 23. Erorile medii pentru cărbunii indigeni

Cenuşă, în %	<7	7—10	11—15	16—25	>26
Eroarea medie în μ . . .	1,25	2	2,50	3	4

Conform celor arătate, se admite că pentru 68,3% dintre cantităţile elementare ale unui cărbune cu 12% cenuşă, conţinutul de cenuşă, rămîne între 9,5% = 12 — 2,5) şi 14,5% = (12 + 2,5).

Din punct de vedere al erorii medii, cocsul se consideră ca un cărbune cu 16—25% cenuşă, iar la brichete, cantitatea elementară se consideră o brichetă. Pentru eroarea medie se va lua aceeaşi cifră ca şi pentru cărbunii de 0—80 mm.

Erorile medii μ_k, admisibile pentru probe mari scoase dintr-un lot de cărbuni, cocs sau brichete, sînt fixate prin STAS 398—49 astfel:

— Proba mare trebuie redusă pentru a se obţine proba de laborator, din care se scot apoi cantităţile pentru analizat.

— Eroarea cu care proba mare reprezintă lotul este funcţie de raportul dintre greutatea celei mai mari bucăţi, compusă exclusiv din materie anorganică şi greutatea totală a probei mari. De exemplu, o piatră de 0,5 kg într-o probă de 10 kg măreşte valoarea conţinutului de cenuşă cu 5%, dar aceeaşi piatră la o probă de 150 kg are o importanţă de 0,3%.

— Reducerea probei mari se începe numai dacă mărimea granulelor este sub 25 mm; ea este arătată în schemele din fig. 9 (v. STAS 397—49 şi 1372—50).

Proba de laborator de 4—5 kg se închide într-o cutie metalică cu capac etanş şi se trimite imediat laboratorului pentru analiză.

3. *Reducerea probelor de laborator.* Reducerea probei primită la laborator se face deosebit pentru determinarea umidităţii sau pentru alte analize.

P e n t r u u m i d i t a t e . Dacă proba conţine multă apă, aceasta va fi redusă pînă la 1 kg, menţinînd mărimea grăuntelui la circa 10 mm, apoi se reduce umiditatea pînă la cantitatea corespunzătoare echilibrului cu atmosfera laboratorului. După stabilirea echilibrului, pentru a se evita pierderile de umiditate, grăuntele va fi redus repede, astfel că materialul să treacă printr-o sită cu 64 ochiuri/cm². Pentru această operaţie se va folosi o moară cu discuri, închisă. Apoi proba se reduce la 200 g, din care se deduce umiditatea rămasă („higroscopică"). Această probă se păstrează în borcan cu dop şlefuit.

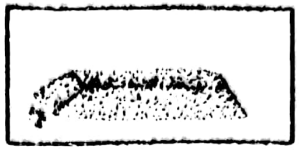
P e n t r u a l t e a n a l i z e . Materialul probei de laborator de 4—5 kg se macină şi se reduce prin înjumătăţiri succesive cu ajutorul unei prisme

1

1. Mostra mare se sfărîmă pînă la o granulaţie de 80 mm

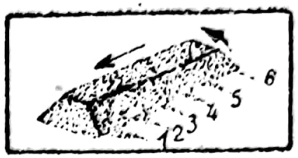
2

2. După sfărîmare se adună în formă de con.



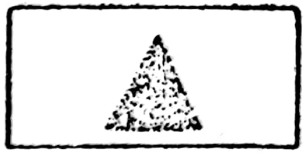
3

3. Se amestecă bine formînd o grămadă alungită.



4

4. Se înjumătăţeşte prin reţineri alternative de lopeţi: lopeţile 1, 3, 5 etc. se reţin, lopeţile 2. 4, 6 etc. se elimină.



5

5. Operaţiile de la 2, 3, 4 se repetă pînă se ajunge la maximum 160 kg

6

6. Mostra rezultată se sfărîmă pînă trece total prin ciurul de 20 mm.

7

7. După sfărîmare se adună în formă de con.

8

8. Se amestecă bine formînd o grămadă alungită.

9

9. Se înjumătăţeşte prin reţineri alternative de lopeţi: lopeţile 1, 3, 5 etc. se reţin, lopeţile 2, 4, 6 etc. se elimină.

10

10. Cantitatea de cărbune de maximum 80 kg se adună sub formă de con.

11

11. Mostra rezultată se sfărîmă pînă trece total prin ciurul de 10 mm.

12

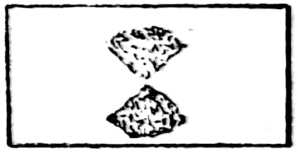
12. Se amestecă bine de două sau trei ori, refăcîndu-se de fiecare dată forma de con.

13

13. Se lăţeşte conul formînd un stra circular înalt de 20 cm.

14

14. Se divide în patru sferturi.



15

15. Se reţin două sferturi opuse.

16

16. Mostra rezultată se sfărîmă pînă trece total prin ciurul de 5 sau 6 mm.

17

17. Se amestecă bine de două sau trei ori, refăcîndu-se de fiecare dată forma de con.

18

18. Se lăţeşte conul formînd un strat circular înalt de 20 cm.

19

19. Se divide în patru sferturi.

20

20. Se reţin două sferturi opuse în greutate totală de circa 20 kg.

Fig. 9. Reducerea probei mari prin înjumătăţiri succesive

Scanned with OKEN Scanner

(fig. 10) sau după metoda folosită la reducerea probei mari, pînă cînd materialul reținut va avea circa 200 g. Acest material, pulverizat în moară, se trece prin sita de 900 ochiuri/cm², se amestecă și se reduce la fel ca mai sus, pînă la circa 50 g. Aceasta constituie proba definitivă; ea se supune la analiză și se păstrează în borcan cu dop șlefuit.

Prescripțiile valabile la noi, pentru luarea mostrelor și formarea probelor, se găsesc în STAS 397-49 și 1372-50.

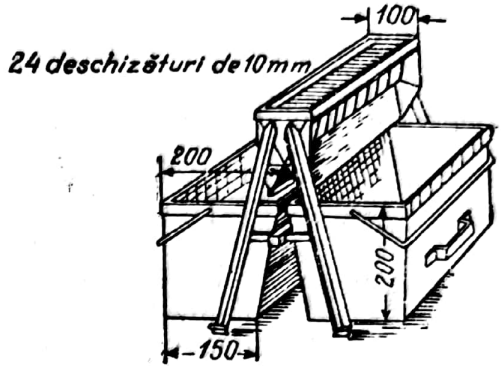


Fig. 10. Prismă pentru pregătirea probei de laborator.

β) **Analiza imediată** (tehnică). Prin analiza imediată se înțelege determinarea umidității, cenușii și cocsului (respectiv materiile volatile) (v. STAS 398-51 și STAS 5264-56, 5265-56, 5266-56, 5268-56). Rezultatul se prezintă astfel:

Umiditate, în %	U	
Cenușă, în %	A	cocs brut, în % ... K.
Cărbune fix, în %	C_f	
Materii volatile, în %	V	
	100%	

1. *Umiditatea.* În practică se întîlnesc cîteva noțiuni diferite, în legătură cu umiditatea, astfel:

— U m i d i t a t e a d e m i n ă (zăcămînt) este apa pe care o pierde cărbunele din momentul scoaterii lui din strat (zăcămînt), prin uscare într-o atmosferă 50% saturată cu vapori și la 18—20°C, pînă la greutate constantă.

— U m i d i t a t e a d e d e p o z i t este apa pe care o pierde cărbunele din momentul scoaterii din depozit pînă la uscarea în condițiile de mai sus. Aceste forme de umiditate se cunosc și sub denumirea de apă de îmbibație. Ea se calculează prin relația:

$$U_{il} = \frac{G - G_1 + G_2}{G + G_2} 100, \qquad (6)$$

în care: U_{il} este umiditatea de îmbibație a probei de laborator, în %;
G — greutatea probei înainte de uscare, în g;
G_1 — greutatea probei uscate pînă la greutate constantă, în g;
G_2 — greutatea apei aderente (rămasă pe pereții cutiei, cînd este cazul) în g.

— U m i d i t a t e a h i g r o s c o p i c ă este apa pe care o pierde cărbunele uscat în prealabil în aer (în echilibru cu umiditatea din atmosferă) prin continuarea uscării la 105°C. Ea se calculează prin relația:

$$Uh_u = \frac{G - G_1}{G} 100, \qquad (7)$$

în care: Uh_u este umiditatea higroscopică a cărbunelui uscat în aer, în %;
G — greutatea probei de cărbune înainte de uscare la etuvă, în g;
G_1 — greutatea probei de cărbune după uscare, în g.

Raportată la proba de laborator, umiditatea higroscopică se calculează din relaţia:

$$Uh_l = Uh_u \frac{100 - Ui_l}{100}, \qquad (8)$$

în care Uh_l este umiditatea higroscopică raportată la proba de laborator, în %; — Umiditatea totală este apa conţinută iniţial în cărbune; ea se calculează prin relaţia:

$$Ut_l = Ui_l + Uh_u \frac{100 - Ui_l}{100}, \qquad (9)$$

în care Ut_l este umiditatea totală a probei de laborator, în %.

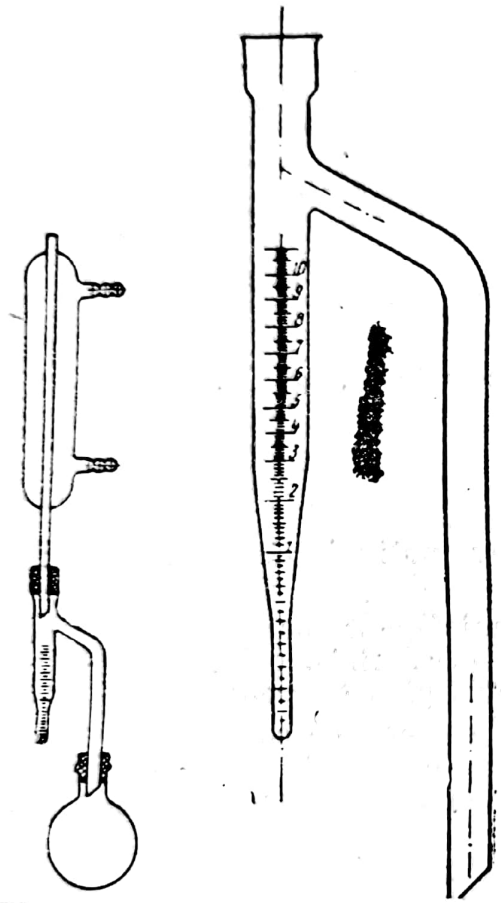


Fig. 11. Dispozitiv pentru determinarea umidităţii din cărbune

În practica curentă se folosesc mai des două metode pentru determinarea umidităţii, şi anume.

— metoda directă prin distilare cu xilen;

— metoda (indirectă) prin uscare în etuvă la 105°C.

În afară de aceasta, există o serie de metode cerute de necesităţile cercetării sau procesului tehnologic; de exemplu, la brichetarea fără liant a cărbunilor bruni pămîntoşi, umiditatea trebuie determinată într-un timp foarte scurt.

Metoda pentru determinarea umidităţii prin distilare cu xilen are următoarele avantaje: evită oxidarea la cărbunii mai tineri; nu necesită o măcinare fină, fiind suficient ca materialul să treacă prin sita de 64 ochiuri/cm²; exactitatea este 0,05 — 0,1%; durează cel mult două ore. Are însă dezavantajul de a folosi cantităţi mari de material (50 — 100 g pentru fiecare determinare).

Principiul metodei constă în antrenarea apei din cărbune, cu ajutorul vaporilor de xilen care, după condensare în refrigerent, separă apa într-un tub lateral gradat unde se citeşte volumul (fig. 11).

Aparatura de sticlă trebuie să fie perfect curată, iar xilenul saturat în prealabil cu apă.

Determinarea umidităţii prin uscare în etuvă la 105—110°C se face asupra unei cantităţi de 2—5 g cărbune, în aer sau într-un curent de gaz inert: azot, hidrogen, bioxid de carbon. Aerul poate produce oxidarea cărbunelui (mai ales pentru cărbunii tineri), iar gazele inerte pot fi absorbite de cărbune în cantităţi apreciabile, în ambele cazuri influenţînd defavorabil rezultatul analizei.

Durata de uscare este o oră; ea se controlează apoi la sfert de oră pînă la greutatea constantă. În cazul cînd greutatea începe să crească din cauza oxidării, se consideră ca valabilă cea mai mică cifră a greutăţilor constante.

Scanned with OKEN Scanner

Uneori apa coloidă nu este îndepărtată integral la 105°C, iar o încălzire la 140°C măreşte inconvenientele menţionate.

Metoda criohidratică constă în folosirea alcoolului etilic în locul xilenului, deoarece în aceste condiţii determinarea are loc la circa 80°C, în loc de circa 137°C, ca în cazul xilenului .

Se evită în acest fel degradarea cărbunelui (de exemplu, descompunerea acizilor humici poate avea loc între 80 şi 100°C), metoda fiind indicată pentru toţi cărbunii tineri.

Uscarea la 110—120°C în etuvă şi adsorbţia apei în clorură de calciu, eventual într-un curent de azot uscat în prealabil. Rezultatele sînt comparabile cu cele obţinute prin metoda cu xilen.

Uscarea în prezenţa acidului sulfuric concentrat este incomodă, durînd cîteva zile.

Uscarea în fiolă sau exsicator la 55—60°C, *în vid.* În unele cazuri speciale, pentru a se stabili modul de legare al apei în masa cărbunelui, cum şi valoarea calitativă şi cantitativă a adsorbţiei, se pot folosi două metode: a izotermelor şi a izobarelor, în legătură cu echilibrul tensiunilor de vapori a apei din cărbune şi a umidităţii atmosferei.

— Metoda izotermelor constă în uscarea cărbunelui pînă la greutatea constantă, într-un exsicator cu acid sulfuric, menţinîndu-se temperatura constantă. Echilibrul între tensiunea de vapori a apei din cărbune şi cea din exsicator se stabileşte în cîteva zile.

— Metoda izobarelor constă în determinarea adsorbţiei la aceeaşi tensiune de vapori, variind temperatura cu ajutorul unui tensieudiometru.

2. *Cenuşa.* Înainte de calcinare se determină conţinutul de umiditate al probei. Calcinarea se face la 750—800°C, în creuzet de porţelan, cuarţ sau platină, pînă la greutatea constantă, cu precizie de 0,2—0,4 mg.

Notînd cu A_1 conţinutul de cenuşă raportat la greutatea iniţială a probei de cărbune cu umiditate U_1, cu U_2 umiditatea pe care a avut-o cărbunele la luarea în primire şi cu A_2 conţinutul de cenuşă la starea de umiditate U_2, se deduce:

$$\frac{100 \cdot A_1}{100 - U_1} = \frac{100 \cdot A_2}{100 - U_2},$$

din care rezultă că A_2, în %, este

$$A_2 = \frac{100 - U_2}{100 - U_1} \cdot A_1, \qquad (10)$$

iar la proba pentru analiză:

$$A_a = \frac{G_1}{G} \cdot 100, \qquad (11)$$

în care A_a este cenuşa în proba de analizat, în %;

G_1 — greutatea cenuşii, în g;
G — greutatea probei de cărbune luat pentru determinare, în g.

3. *Materii volatile.* Materiile volatile sînt constituienţii — în afară de apă — ai unui combustibil, care se degajă cînd acesta este încălzit la o temperatură de 950 ± 20°C într-un spaţiu limitat şi ferit de acces de aer. Încălzirea se face

la becuri de gaz sau în cuptor electric cu cameră orizontală sau tubular. Timpul de încălzire este de 7 min.

Conținutul de materii volatile, raportat la starea în care combustibilul a fost primit la laborator, este dat de relația:

$$V = \left(\frac{100 \cdot G_2}{G_1} - U_1\right) \cdot \frac{100 - U_2}{100 - U_1}. \qquad (12)$$

în care V este conținutul de materii volatile, în %;

G_2 — pierderea de greutate prin încălzire în condițiile de mai sus, în g;

G_1 — greutatea cărbunelui supus analizei, în g.

γ) **Analiza elementară.** Analiza elementară are de scop determinarea conținutului de carbon, hidrogen, oxigen, apoi sulf și azot din cărbunele cercetat (v. STAS 2905-51). Împreună cu umiditatea și cenușa, acestea completează analiza cărbunelui natural, brut (coloana I), sub forma următoare:

	I %	II %	III %
Carbon	C	C′	C_{mc}
Hidrogen	H	H′	H_{mc}
Oxigen	O	O′	O_{mc}
Sulf	S	S′	S_{mc}
Azot	N	N′	N_{mc}
Cenușă	A	A′	—
Umiditate	U	—	—
	100	100	100

Deoarece umiditatea este un factor variabil, dependent de condițiile atmosferice, se obișnuiește a se raporta celelalte componente la substanța uscată sau la cărbunele uscat (coloana II), iar pentru a avea o imagine independentă de umiditate și cenușă, se raportează celelalte componente la substanța pură — masa combustibilă, masa organică sau cărbune pur, *mc*. (coloana III).

1. *Conținutul de carbon și hidrogen.* Determinarea se face arzînd o cantitate de cărbune într-un curent de oxigen, în prezența oxidului de cupru și cromatului de plumb sau peroxid de plumb (PbO_2). Produsele arderii: bioxidul de carbon și apa formată se absorb, primul în calce sodată sau în hidroxid de potasiu 30%, al doilea, în clorură de calciu sau acid sulfuric (1,84) absolut liber de substanțe organice, urmînd ca prin diferență de cîntărire să se determine cantitățile absorbite.

2. *Conținutul de sulf.* Metodele pentru determinarea conținutului de sulf diferă după scopul tehnic sau științific al analizei.

În general, se urmărește determinarea sulfului sub următoarele forme:

— sulful total,
— sulful din sulfați,
— sulful din sulfuri (sau piritic),
— sulful combustibil,
— sulful fix, necombustibil sau din cenușă,
— sulful organic, ca diferență între sulful total și suma sulfului sulfat și piritic.

Sulful total. Metodele pentru determinarea sulfului total se bazează pe combustia cărbunelui, reținerea oxizilor de sulf și oxidarea completă la sulfat, care se determină mai departe ca sulfat de bariu, gravimetric sau volumetric (v. STAS 398-51).

Din numărul mare de metode, cele mai folosite sînt:

— metoda Eschka;
— metoda bombei calorimetrice;
— metoda topirii cu peroxid de sodiu;
— metoda cu permanganat;
— metoda rapidă.

— Metoda Eschka. În principiu, metoda constă în: încălzirea unei probe de cărbune la 800—850°C, cu un amestec „Eschka", compus din două părți oxid de magneziu și o parte carbonat de sodiu anhidru.

Oxidul de magneziu împiedică topirea carbonatului de sodiu și, împreună cu acesta, contribuie la oxidarea sulfului:

$$3Na_2CO_3 + 3MgO + 3S = Na_2SO_3 + 2Na_2S + 3MgCO_3$$
$$4Na_2CO_3 + 4MgO + 4S = Na_2SO_4 + 4MgCO_3 + 3Na_2S$$

După ardere, reziduul este spălat cu apă fierbinte, iar lichidul cules se tratează cu apă de brom sau apă oxigenată pentru completarea oxidării compușilor sulfului în sulfat:

$$Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HBr$$
$$Na_2S + 4Br_2 + 4H_2O = Na_2SO_4 + 8HBr.$$

Soluția se acidulează cu acid clorhidric, apoi se precipită sulful cu clorură de bariu, ca sulfat de bariu, care se calcinează și se cîntărește.

Pentru cărbunii cu conținut mare de sulf legat organic, s-a constatat că rezultatele cu această metodă sînt mai mici decît în realitate. În acest caz, între modificările propuse, cea mai întrebuințată este modficarea adusă de Stadnikov-Titov: creuzetul care conține cărbunele și amestecul Eschka se introduce cu gura în jos într-un alt creuzet mai mare, apoi spațiul liber între cele două creuzete se umple cu amestec Eschka. Calcinarea și operațiile următoare decurg normal.

Determinarea gravimetrică a sulfatului de bariu fiind greoaie, s-a căutat înlocuirea prin metode nefelometrice, folosindu-se tulbidimetre, fotometre sau metode volumetrice.

— Metoda bombei calorimetrice. În această metodă, prin arderea cărbunelui în bomba calorimetrică, sulful trece în trioxid de sulf, respectiv în acid sulfuric (cu apa de spălare introdusă în bombă pentru corecția acidă) și este dozat gravimetric, ca sulfat de bariu, sau volumetric, prin precipitarea cu clorură de bariu în exces și titrarea excesului cu sulfat de sodiu.

În cazul cînd prin arderea cărbunelui în bombă se urmărește dozarea sulfului, aerul inițial din bombă nu trebuie eliminat prin înlocuire de oxigen, deoarece oxizii de azot, rezultați la combustie, catalizează transformarea bioxidului de sulf în trioxid.

— Metoda topirii cu peroxid de sodiu. Cărbunele este ars în bomba calorimetrică în prezență de peroxid de sodiu și perclorat sau clorat de potasiu. Reziduul de la oxidare se dizolvă în apă distilată,

Scanned with OKEN Scanner

se acidulează şi se filtrează, iar în filtrat se precipită ionul sulfat cu ajutorul clorurii de bariu.

— Metoda cu permanganat. În locul amestecului Eschka se foloseşte un amestec de o parte permanganat de potasiu cu două părţi carbonat de sodiu anhidru. Proba de cărbune se topeşte cu acest amestec circa 30 min, apoi se răceşte, topitura rezultată se dizolvă în apă şi ionul sulfat se precipită cu clorură de bariu.

— Metoda rapidă. Această metodă, folosită curent în U.R.S.S., constă în arderea probei de cărbune într-un curent de oxigen sau aer şi oxidarea bioxidului de sulf rezultat cu apă oxigenată sau cu o soluţie de iod la acid sulfuric.

Cantitatea de iod necesară oxidării reprezintă echivalentul sulfului conform reacţilor:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3,$$

$$H_2SO_3 + 2J + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ.$$

Sulful ars este sulful din compuşii organici şi din sulfuri, deci sulful combustibil; el este, în general, mai mic decît sulful total (deoarece în sulful total intră şi sulful din sulfaţi).

Sulful din sulfaţi. La determinarea conţinutului de sulf sub forma de sulfaţi, proba de cărbune se tratează cu acid clorhidric 3%, timp de 40 ore, la 60°C, sau se fierbe slab timp de 30 min, iar sulfaţii trecuţi în soluţie se precipită cu clorură de bariu.

Sulful piritic. Sulful piritic se determină prin tratarea probei de cărbune, cu acid azotic de circa 20% (d=1,11), timp de 2—3 zile, la temperatura ambiantă. Acidul azotic se evaporă, iar reziduul se dizolvă în acid clorhidric, în soluţie determinîndu-se fierul piritic, care se calculează după formula FeS_2.

Mai expeditivă este metoda Institutului pentru chimia cărbunilor din R.S.S. Ucraineană: reducerea piritei solubile în acid clorhidric în prezenţa staniului. Sulful din sulfaţi sau organic nu reacţionează sau reacţionează puţin. Operaţia durează circa 8 ore.

Sulful combustibil se determină cu metoda rapidă.

Sulful fix se determină în cenuşă.

3. *Azotul.* Dintre toate metodele pentru determinarea azotului, folosite în chimia organică, metoda Kjeldahl (cu diferite modificări) este cea mai folosită pentru dozarea azotului în cărbuni. Rezultatele obţinute prin această metodă sînt mai mici decît cele reale.

Principial se trece azotul din cărbune în sulfat de amoniu, prin încălzire cu acid sulfuric concentrat sau fumans, în prezenţa unui catalizator transportor de oxigen; apoi amoniacul este pus în libertate cu ajutorul unei soluţii concentrate de hidroxid de potasiu sau de sodiu; amoniacul degajat se prinde într-o cantitate cunoscută de acid sulfuric titrat.

O dată cu acidul sulfuric concentrat, necesar dezagregării, se adaugă o cantitate de sulfat de potasiu (sau de sodiu) care ridică punctul de fierbere al acidului sulfuric, temperează fierberea şi ajută clarificarea soluţiei după terminarea oxidării.

Pentru catalizarea reacţiei se adaugă o picătură de mercur sau sulfat de cupru anhidru, telur, selen etc.

Dezagregarea durează 2—4 ore, cu excepţie în cazul antracitului şi cocsului, cînd durata ajunge la 12—16 ore. În aceste cazuri, oxidarea poate fi uşurată prin adăugarea de permanganat de potasiu, în cantităţi foarte mici, reacţia fiind extrem de violentă.

Scanned with OKEN Scanner

După limpezirea soluției prin oxidare, conținutul balonului Kjeldahl se diluează cu apă distilată și se trece cantitativ într-un alt balon, în care se introduc granule de zinc, pentru degajare de hidrogen, sulfură de sodiu (sau de potasiu), pentru descompunerea compușilor de mercur-amoniu, și o soluție concentrată de hidroxid de sodiu, pentru descompunerea sulfatului de amoniu și degajarea amoniacului, conform următoarelor reacții:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2,$$
$$H_2 + (NH_2 \cdot Hg)_2SO_4 = 2NH_3 + Hg_2SO_4,$$
$$K_2S + (NH_2 \cdot Hg)SO_4H = HgS + K_2SO_4 + NH_3,$$
$$K_2S + Hg_2SO_4 = HgS + Hg + K_2SO_4,$$
$$2NaOH + (NH_4)_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O + 2NH_3.$$

Amoniacul degajat este prins, sub formă de sulfat de amoniu, într-un pahar conținînd acid sulfuric cu titru cunoscut, iar excesul de acid sulfuric se titrează cu hidroxid de potasiu, în prezența unui indicator: roșu de congo, alizarină în alcool, metiloranj etc.; 1 cm^3 acid 0,1 *n*, respectiv 1 cm^3 bază 0,1 *n*, corespunde la 1,4 mg N_2.

4. *Toleranțe la analizele cărbunilor.* Diferențele între două sau mai multe determinări nu trebuie să întreacă toleranțele admisibile (STAS 398—51 și celelalte ulterioare).

PROCESE TEHNOLOGICE APLICATE CĂRBUNILOR FOSILI

Diferitele prelucrări industriale ale cărbunilor fosili pot avea de scop obținerea unui combustibil ca produs principal și a unei serii de subproduse, uneori tot atît de importante ca și produsul principal. Pentru o valorificare cît mai rațională și completă a cărbunelui brut se utilizează diferite procese tehnologice.

Principalele mijloace de înnobilare pentru cărbunii bruți sînt: prepararea mecanică (spălarea), deshidratarea sau ameliorarea ligniților, brichetarea, semicarbonizarea, cocsificarea, hidrogenarea, gazificarea, iar pentru cărbunii cu conținut ridicat de bitumine și ceruri intervine și extracția cu dizolvanți a acestora.

În toate aceste cazuri, prelucrarea cantităților mari de cărbuni este legată de problema depozitării lor în condiții optime. Depozitarea cantităților mari de cărbuni are o trăsătură comună independentă de procesul tehnologic și anume, pericolul de autoaprindere. Prin depozitare îndelungată în stive, huilele pierd calitățile de cocsificare, respectiv puterea de aglutinare, iar ligniții se dezagregă prin *exfoliere.*

Depozitarea cărbunilor

α) **Considerații asupra fenomenului de autoaprindere și degradare a cărbunilor în stoc.** Cărbunii pot fixa oxigen prin adsorbție, la suprafața lor, și aceasta în măsură cu atît mai mare, cu cît sînt mai bogați în oxigen consituțional și în materii volatile.

Fixarea oxigenului se face cu dezvoltare de căldură și dacă această căldură nu este evacuată, se produce o ridicare de temperatură în masa cărbunilor. Ridicarea temperaturii sporește susceptibilitatea cărbunilor de a fixa oxigen.

Fiecare cărbune prezintă o zonă de temperatură caracteristică, în care procesul de fixare fizico-chimic al oxigenului se transpune într-un fenomen de fixare chimică. Fixarea chimică a oxigenului are loc cu o nouă dezvoltare de căldură. Fig. 12 şi 13 reprezintă aspectul variaţiei greutăţii cărbunelui în timpul oxidării, cu următoarele notaţii:

t_c — variaţia temperaturii cărbunelui, în °C;

t_p — variaţia temperaturii corpului cuptorului, în funcţie de timp (în min).

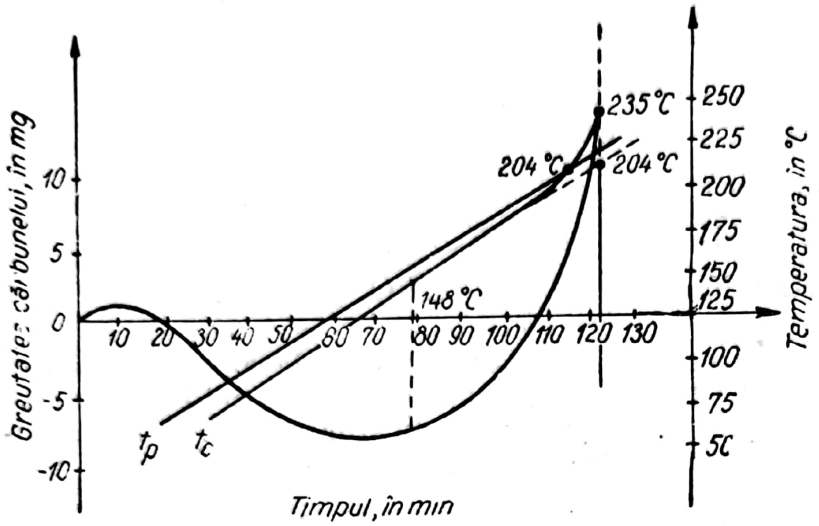


Fig. 12. Variaţia în greutate a cărbunilor în timpul oxidaţiei (în oxigen).

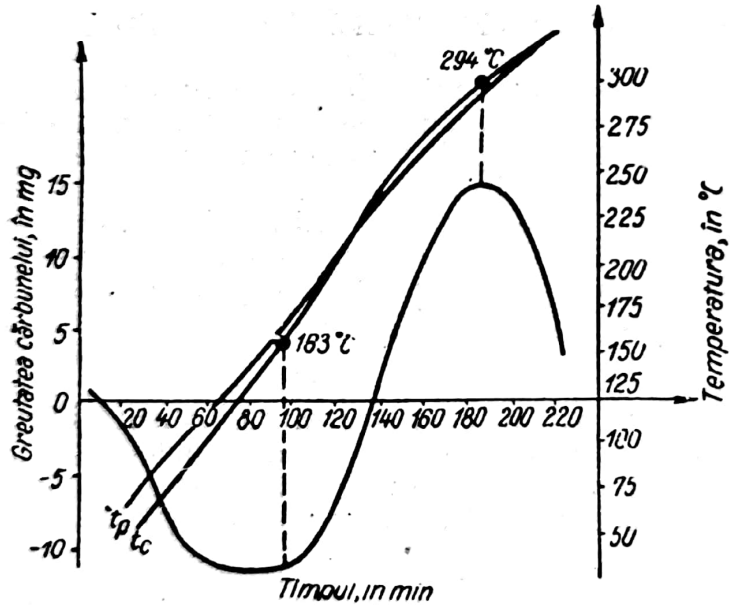


Fig. 13. Variaţia în greutate a cărbunilor în timpul oxidaţiei (în aer).

Iniţial, apare o creştere neînsemnată a greutăţii cărbunelui, care este urmată imediat de o micşorare destul de sensibilă a greutăţii sale, ceea ce pare a fi legat de desorbţia gazelor şi descompunerea complecşilor oxigenaţi — cărbune-oxigen.

Apoi greutatea cărbunelui creşte din nou repede, depăşind considerabil greutatea iniţială, pînă ce apare o scădere bruscă însoţită de fum, ceea ce denotă că a început procesul de ardere.

Apariţia fenomenului chimic de oxidare reprezintă începutul autoaprinderii şi formează nucleul de foc. Nucleul de foc se dezvoltă prin transmiterea de căldură zonelor învecinate, măreşte susceptibilitatea acestora de oxidare adsorbtivă, care se transpune, pînă la urmă, în proces de oxidaţie chimică, astfel încît, din aproape în aproape, nucleul de foc se transformă într-un cuib de foc şi apoi în zonă de foc.

Unul din elementele capitale în provocarea nucleului de foc consistă în existenţa unui canal de acces pentru aer. Dacă există şi canale de scurgere pentru produsele de combustie, nucleul de foc se transformă rapid în zonă de foc; altminteri procesul de combustie se dezvoltă mai lent pînă ce gazele de combustie

îşi formează canale de evacuare. Formarea de canale de evacuare înlesneşte tirajul şi dezvoltă nucleul de foc; de asemenea, formarea lor se mai uşurează şi prin deshidratarea şi degazarea zonelor de cărbune învecinate care, prin ridicarea de temperatură, decrepitează.

β) **Elemente de favorizare a autoaprinderii.** Autoaprinderea poate fi produsă de:

— Contact apropiat de surse de căldură.

— Prezenţa de substanţe necarbonoase care au sau conferă însuşiri de aprindere, de exemplu sulf piritic.

— Depozitare în stive prea mari, mai ales că stivele prea mari reduc putinţa de control, atît în mijlocul stivei cît şi în straturile inferioare. Taluzul stivei este foarte expus şi se observă tendinţa de foc mai ales la baza sa.

— Canale de acces pentru aer.

— Amestecuri de cărbuni în care intră şi cărbuni cu susceptibilitate pronunţată pentru autoaprindere.

— Influenţe exterioare, de exemplu acţiunea căldurii solare sau umezire slabă, precipitaţii etc. pot favoriza autoaprinderea.

— Depozitare la temperaturi apropiate sau mai mari de 50°C, pentru cărbuni tineri.

γ) **Măsuri preventive la stivuire.** Cele mai cureute măsuri sînt:

— Formarea stivelor la depărtare de surse de căldură (depozite de zgură, conducte de abur, focare etc.).

— Cărbunii cu pronunţată susceptibilitate de autoaprindere se vor depozita sub acoperiş sau în silozuri, penru a-i proteja de căldura solară şi precipitaţii atmosferice.

— Terenul pentru stivuire să fie uscat, să nu aibă deşeuri de construcţie, fier etc. şi să fie măturat de eventualii mărunţi şi praf de cărbune.

— Stivele să fie compartimentate astfel, încît în interval de 3×24 ore şi cu mijloacele de exploatare existente, să se poată îndepărta cărbunii din oricare punct al stivei care ar deveni cuib de foc.

— Dacă stivele sînt mai mari decît permite accesul conform punctului anterior, între stive se va lăsa un drum de acces de cel puţin 3 m lăţime. Compartimentarea se mai poate completa şi prin şanţuri de foc între stive sau prin ziduri despărţitoare.

— La distanţe de aproximativ 3—4 m se vor împlînta, pînă jos, în stivă, tuburi de control din fier de circa 2—3 cm diametru, închise la capătul de jos. În aceste tuburi se vor introduce termometre maximale pînă la 100°C, fixate la capătul superior cu un lanţ de circa 8 m lungime; se va controla zilnic temperatura. La scoaterea termometrului pentru control, lanţul va fi pipăit cu mîna astfel încît să se urmărească dacă nu este mai cald în anumite porţiuni ce au stat în tubul de control. În caz afirmativ se va introduce termometrul în zona presupusă că a încălzit în mod deosebit lanţul, spre a se verifica dacă nu a apărut o supraîncălzire, în stivă, la o oarecare înălţime. În orice caz, la reintroducerea termometrului, i se va fixa locul acolo unde se presupune că a apărut această supraîncălzire. Se vor prevedea asemenea tuburi de control mai ales la colţuri şi în părţile mai bătute de soare.

1. *Alcătuirea stivei* se face astfel încît să se evite o fărîmiţare a cărbunilor.

— Cărbunii să fie descărcaţi grămadă lîngă grămadă, ca să se formeze un strat pe întreaga suprafaţă, apoi al doilea strat deasupra şi să se evite o descărcare în grămezi mari, într-un singur loc.

— Să nu se stivuiască în aceeaşi stivă cărbuni de proveniență diferită sau de sorturi diferite.

— Cărbunii cu tendinţă accentuată spre autoaprindere se vor stivui separat şi în nici un caz să nu se alcătuiască cu aceştia stive mai înalte de 2—3 m.

— Stivuirea să se facă cît mai puţin afînat şi să se caute ca stratele să fie cît mai îndesate, pentru a se înlătura accesul de aer.

Este de recomandat să se facă stive comprimate cu un compresor cu valţ şi anume prin comprimare pe strate din 0,5 în 0,5 m înălţime.

— Să se evite prezenţa de corpuri străine, praf, nisip, lemn, bucăţi de fier etc., precum şi materiale inflamabile ca hîrtie, bumbac de şters etc.

2. *Înălţimea stivelor* depinde de natura cărbunilor şi de mijloacele de exploatare şi de stingere, existente. Cărbunii proaspăt extraşi din mină sînt mai susceptibili de autoaprindere.

— Pentru ligniţi, stiva poate avea patru metri înălţime; în condiţii speciale, se poate depăşi şi această înălţime.

— Pentru a izola stiva de aer se recomandă ca ea să fie învelită pe o înălţime de 0,5 m cu o pătură alcătuită din două părţi apă şi o parte pulbere de cărbuni sau cu un strat subţire de smoală sau gudron.

— În silozuri se pot păstra cărbuni într-o atmosferă de gaz inert protector (bioxid de carbon, azot etc.).

3. *Supravegherea stivelor* se face astfel:

— Control periodic al stivelor şi, în cazuri speciale, zilnic.

— Citirea şi înregistrarea regulată a temperaturilor la termometrele din tuburile de control.

— Apariţia mirosului, degajarea de gaze, topirea zăpezii în unele locuri în stivă, pete de cenuşe, sînt indicatoare de zone încălzite în stivă.

Se vor urmări cu atenţie stivele la schimbări ale vremii, precipitaţii etc.

Dacă se constată că în stive apar temperaturi mai mari de 45°C, atunci pe o rază de 2—3 m împrejurul acestui loc se va turna atîta apă, pînă ce temperatura scade. Apa va fi adusă cu un furtun şi distribuită prin pîlnii de distribuţie construite din tablă şi introduse la circa 3 m în stivă.

4. *Stingerea incendiilor.* Dacă într-un anumit loc în stivă se observă o temperatură de peste 60—70°C, sau dacă se observă degajare de vapori alburii, transpiraţie sau mişcare de aer cald, se va căuta să se extragă cuiburile de foc şi se vor stinge prin înecare cu apă, iar zonele învecinate se vor izola. În orice caz, stingerea se va face prin înecare masivă cu apă; *dacă cantitatea de apă este prea mică atunci se va forma gaz de apă care ar mări pericolul de incendiu.*

Incendii mari sînt greu de stins. În asemenea cazuri se va căuta:

— pentru cărbuni în silozuri, izolarea de aer şi răcire. Se va provoca, cu ajutorul unui ventilator, o circulaţie de jos în sus prin aspiraţie de bioxid de carbon sau azot;

— pentru stive în aer liber, acoperire cu pămînt umed, stropire puternică cu apă, stingere cu extinctoare, îndepărtare de cărbuni din stivă şi înecare în apă şi transportare pe un loc liber etc.

PREPARAREA MECANICĂ A CĂRBUNILOR

Cărbunele scos din mină este supus unor operaţii înglobate sub denumirea de „preparare mecanică", „epurare mecanică" sau „îmbogăţire a cărbunilor", în scopul de a se reduce conţinutul în substanţă anorganică. Dintre diferitele specii de cărbuni, turba şi deocamdată, lignitul nu sînt supuse operaţiilor de preparare mecanică.

Scanned with OKEN Scanner

a) Generalităţi

α) **Sterilul (cenuşa din cărbuni)**. Cărbunii bruţi, aşa cum sînt scoşi din mină, conţin cantităţi variabile de material necombustibil, „steril", provenit din intercalaţiile de şisturi. Uneori aceste şisturi sînt mai strîns legate cu materialul cărbunos, formînd ceea ce se numeşte *mixte*, alteori barează stratele de cărbuni fără a se putea înlătura în timpul lucrului în mină. În general, cantitatea de steril scoasă o dată cu cărbunii, variază între 10 şi 40% din producţia brută.

Acest steril constituie un balast important care reduce puterea calorifică a cărbunelui, formînd o cantitate mare de cenuşă, scade randamentul grătarelor, cere mai mult lucru manual atît în ceea ce priveşte transportul cît şi în legătură cu evacuarea zgurii, măreşte cheltuielile de transport etc.

Din punct de vedere al epurării cărbunelui brut, sterilul se prezintă sub două forme: *fix* şi *liber*.

S t e r i l u l f i x este mai mult sau mai puţin intim amestecat cu cărbunele o dată cu formarea stratului de cărbune şi este constituit din:

1) substanţă anorganică inerentă, din însăşi constituţia materialului genetic;

2) substanţă anorganică adventivă—material detritic — în amestec intim cu substanţa cărbunelui, provenit însă din penetraţia apelor ce conţin săruri de calciu, magneziu şi fier — ape de percolaţie — şi uneori:

3) pirite rezultate din acţiunea reducătoare a materialului cărbunos asupra sărurilor de fier — de tipul sulfat feros—provenite din apele de percolaţie.

Substanţele acestea nu pot fi separate din masa cărbunelui, şi alcătuiesc, la incinerare, *cenuşa fixă*, din care: *cenuşă inerentă* pînă la 2,5% şi *cenuşă adventivă*, pînă la 2%.

S t e r i l u l l i b e r provine din roca anorganică ce însoţeşte zăcămîntul ca: „acoperiş", „culcuş" sau „intercalaţii" şi se amestecă cu cărbunele în timpul extracţiei, constituind un material adiacent. Cîteodată, sedimentele minerale formează intercalaţii de grosime mică, dar dese, strîns legate de stratele de cărbune, formînd ceea ce se numeşte „cărbuni baraţi".

Substanţa anorganică este alcătuită în cea mai mare parte, din silice şi alumină şi provine în majoritate din afara materialului genetic. În general, ea conţine: 1) silicaţi de aluminiu, magneziu, calciu, mangan; 2) alcalii, în special ca silicaţi; 3) carbonaţi, mai ales de calciu, alături de carbonat de magneziu şi de fier; 4) pirită şi alte sulfuri, în cantităţi mai mici; 5) sulfaţi; 6) oxizi de fier; 7) apa de constituţie a unor silicaţi.

Se dă ca exemplu compoziţia unei cenuşi din şist şi a unei cenuşi dintr-o huilă obţinută prin îndepărtarea acestui şist în operaţia de epurare (v. p. 136).

În măsura în care cenuşa este uşor fuzibilă, ea devine un factor important în combustie şi în gazogene, putînd influenţa de asemenea şi rezistenţa cărămizilor din cuptoarele de cocs. În general, prezenţa alcaliilor coboară punctul de fuziune al cenuşilor. Punctul de fuziune este cu atît mai ridicat cu

cît creşte raportul $\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Fe_2O_3 + CaO + MgO}$.

Sulful conţinut în cărbuni fiind un element indezirabil, spălarea cărbunilor urmăreşte şi o desulfurare a lor. În general, însă, numai sulful piritic poate fi eventual îndepărtat prin spălare.

Scanned with OKEN Scanner

	Huilă A		Huilă B	
	Cenușă din șist	Cenușă din huilă	Cenușă din șist	Cenușă din huilă
Cenușă, în %	93,8	9,2	80,0	5,8
SiO_2, în %	63,5	50,6	58,8	31,5
Al_2O_3, în %	23,8	45,7	36,6	32,2
Fe_2O_3, în %	4,6	0,9	1,8	21,0
CaO, în %	1,5	1,4	0,9	3,3
MgO, în %	1,0	0,3	0,2	6,2
Raportul $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	2,67	1,11	1,61	0,98
Culoarea cenușii	albă	cenușie	cenușie	roșcată

Fosforul derivă probabil din nucleele celulare și apare în cărbuni în cantități mici, variind de la urme pînă la 0,3%. El este un element nedorit mai ales în cocsurile destinate metalurgiei. Prin spălare sau clasare, cantitatea de fosfor nu se reduce prea mult. Se dă mai jos repartiția procentuală a fosforului în diferite clase de cărbuni și de șist:

	P, %
Cărbuni bucăți	0,030
Cărbuni mărunți	0,026
Șist bucăți	0,018
Șist intermediar	0,021
Șist mărunt	0,032
Șlam	0,026

Clorura de sodiu are importanță în huilele destinate cocseriilor, deoarece atacă pereții cuptoarelor de cocs; ea este mai ales corozivă dacă depășește 0,05% din cărbune. Distribuirea ei în cărbune nu urmează nici o lege care să servească la separare.

Azotul în cărbuni variază între 0,4 și 2,5%. El nu este afectat prin spălare.

Deci, prin epurația mecanică a cărbunilor se reduce cantitatea de substanță anorganică din cărbuni, respectiv cenușa, și, în oarecare măsură, sulful piritic.

Operațiile de preparare mecanică a cărbunilor constau în:
— clasarea (sortarea) după mărime, prin cernere;
— sfărîmarea (concasarea), în special a mixtelor;
— epurarea manuală sau mecanică;
— finisarea, prin uscare, și eventual, sortare.

Toate metodele de spălare se bazează pe diferența de viteză de cădere în apă dintre particulele de cărbune și cele de șist. Această viteză de cădere este rezultanta a trei factori: 1) greutatea specifică a granulelor; 2) volumul lor; 3) forma lor.

Ecuația mișcării de cădere arată:

1) că o bucată de cărbune şi una de şist, avînd aceleaşi dimensiuni, vor cădea cu viteze diferite; ele se vor sedimenta pe fundul vasului în straturi orizontale şi în ordinea densităţilor. Cu ajutorul unei vane se vor putea elimina deci numai şisturile.

2) invers, dacă granulele nu au aceeaşi dimensiune, cele mai mici cad mai încet, cele mai mari mai repede şi dacă granulele de cărbune sînt mai mari decît cele de şist, pe fund se va aşeza cărbune, care va fi evacuat în halde de şist. De aceea, este necesară o clasare prealabilă granulometrică.

β) **Analiza granulometrică.** Se trece prin site de diferite mărimi, o probă de cărbune; reziduul de pe fiecare sită se raportează, în procente, asupra probei. Se determină cenuşa fiecărei clase granulometrice, iar rezultatele se raportează la substanţa uscată la 105°C.

γ) **Analiza densimetrică.** Se determină cantitatea procentuală de cărbune ce pluteşte în lichide cu densităţi cunoscute: 1,2; 1,3;...; 1,7, etc. Astfel, dintr-o probă de cărbune, φ_1, φ_2,...,φ_i% sînt fracţiunile succesive care plutesc în lichide cu densitatea d_1, d_2,..., d_i. Pentru fiecare fracţiune se determină cenuşa a_1, a_2..., a_i% şi se admite un raport de proporţionalitate directă între greutatea specifică şi conţinutul de cenuşă.

Se prepară lichide de densităţi diferite: soluţii de clorură de zinc pînă la $d = 1{,}8$; tetraclorură de carbon pînă la $d = 1{,}6$ şi bromoform pînă la $d = 2{,}5$, în amestec cu hidrocarburi uşoare.

Cele trei curbe se înscriu împreună într-un sistem de axe rectangulare şi se notează: în abscisă, procentele de cenuşă, de la 0 la 100, şi în ordonată, fracţiunile φ, de la 100 la 0.

Curbele de spălare. Se trasează trei curbe de spălare, după cum se arată în fig. 14, şi anume:

— curba cenuşilor elementare sau curba elementară (I);
— curba cenuşilor integrale sau curba integrală (cenuşă cumulată) (II);
— curba şisturilor sau sterilului (III).

Curba elementară. Se înscrie în ordonată valorile $\varphi/2$ (în procente) a fiecărei clase densimetrice, în ordinea densităţilor crescînde, iar în abscisă valoarea a corespunzătoare. Punctele curbei se află pe ordonata abscisei, la jumătatea distanţei.

Curba integrală. În operaţiile de epurare se urmăreşte obţinerea unui cărbune cu o anumită cantitate procentuală de cenuşă şi trebuie ştiut pînă la ce densitate trebuie spălat cărbunele brut pentru a obţine un cărbune cu această cenuşă. Aşadar, din cărbunele brut se recuperează o cantitate de cărbune spălat, iar restul merge la steril.

Curba integrală arată care este recuperarea procentuală corespunzătoare fiecărei cenuşi, iar punctele curbei sînt date de relaţiile următoare:

$$\frac{\varphi_1 a_1}{100} + \frac{\varphi_2 a_2}{100} = \frac{(\varphi_1 + \varphi_2)\, c_{1-2}}{100},$$

deci

$$\left.\begin{aligned} c_{1-2} &= \frac{\varphi_1 a_1 + \varphi_2 a_2}{\varphi_1 + \varphi_2}, \\ c_{1-3} &= \frac{c_{1-2}\,(\varphi_1 + \varphi_2) + \varphi_3 a_3}{\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3} \text{ etc.}, \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

în care c_{1-2} reprezintă cenuşa fracţiunii v_2 şi aşa mai departe. Primul punct al curbei are coordonatele: v_1 şi a_1.

Curba sterilului. Această curbă arată pentru fiecare cantitate de cenuşă, din cărbunii spălaţi, cota-parte înlăturată cu sterilul, conform următoarei relaţii

$$a = \frac{v \cdot c}{100} + \frac{b(100-v)}{100}, \qquad (14)$$

în care: a este conţinutul de cenuşă în cărbunii de alimentare, în %;
b — conţinutul de cenuşă al sterilului, în %;
c — conţinutul de cenuşă al cărbunilor spălaţi, în %;
v — recuperarea de cărbuni spălaţi, în %.

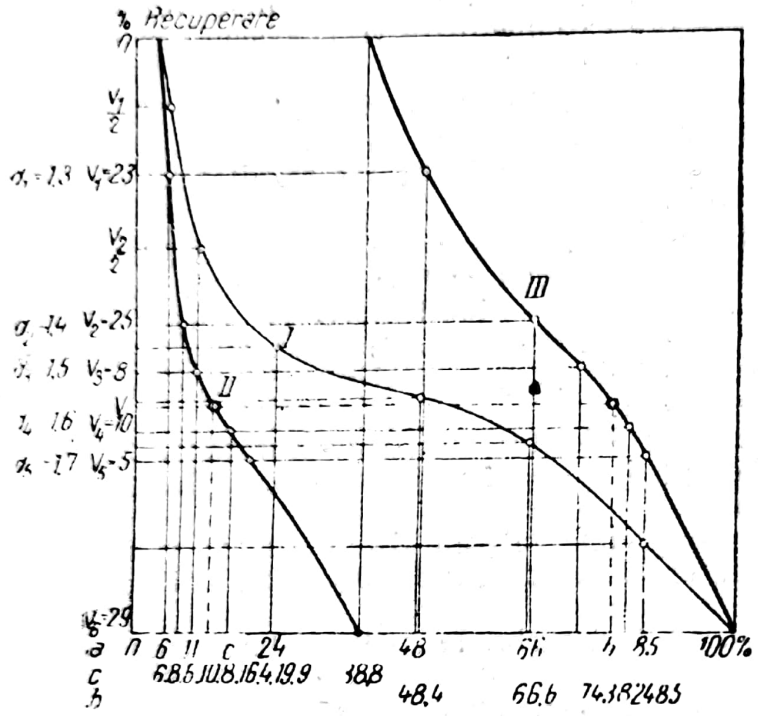


Fig. 14. Curbele de spălare :
I — curba cenuşilor elementare: *II* — curba cenuşilor integrale; *III* — curba sterilului.

Din această relaţie rezultă:

$$b = \frac{100\,a - vc}{100 - v}.$$

Curbele din fig. 14 reprezintă curbele de spălare a cărbunilor bruţi de 10—80 mm Petroşani. Astfel, pentru a obţine un cărbune spălat cu 13% cenuşă *(c)*, dintr-un cărbune brut cu 38,8% cenuşă *(a)* iniţială se recuperează 62% *(v)* şi se elimină 38% (100—62) steril care are 81% cenuşă *(b)*.

Curbele de spălare la cărbunii sub 0,5 mm, la care gravitaţia are un rol cu totul secundar faţă de tensiunile superficiale ale unei particule solide într-un lichid, sînt foarte greu de determinat.

b) Clasarea cărbunilor

Împărţirea cărbunilor în clase granulometrice se face fie ca operaţie preliminară la spălare, fie ca operaţie finală de obţinere a sorturilor în raport cu întrebuinţarea cărbunilor ca materie primă în tehnologie sau pentru combustie.

În tabela 24 sînt indicate sorturile (clasele) granulometrice pentru cărbuni spălaţi, Valea-Jiului.

Tabela 24. Clasificarea după dimensiuni a cărbunilor spălați Valea-Jiului, conform STAS 299—49 și 299—54

Denumirea sorturilor	Simbol	Dimensiuni, în mm,	Observații	Denumirea sorturilor	Simbol	Dimensiuni, în mm	Observații
Praf	0/3	0—3	Cărbunii se livrează pe sorturi, separat sau în amestecuri pe bază de comandă.	Alune	10/20	10—20	Cărbunii se livrează pe sorturi, separat sau în amestecuri pe bază de comandă.
Mărunt . . .	0/10	0—10		Forjă	16/20	16—20	
Mărunt ciuruit	3/10	3—10		Nuci	20/40	20—40	
Autocalor . .	3/16	3—16		Ciuruiți . . .	10/80	10—80	

În general, clasarea se face pe cale uscată pentru sorturile mari și pe cale umedă — cu apă — pentru dimensiuni mici.

În operațiile de spălare și clasare, un inconvenient este produs de praful de cărbune (pînă la 1 mm); de aceea, se caută eliminarea pe cale uscată prin desprăfuire, cînd umiditatea cărbunelui nu depășește 5—6%, sau pe cale umedă prin desecare, cînd umiditatea este mai mare.

Clasarea cărbunilor mai mari de 80 mm se face pe grătare, iar mai mici de 80 mm pe site.

α) **Grătarele pot fi:**

— f i x e , formate din bare de fier profilat, cu înclinație mică (circa 10°); nu sînt indicate în exploatările mici și au inconvenientul că degradează mult cărbunii;

— m o b i l e , formate din bare constituind un lanț continuu (fără sfîrșit), acționat prin roți dințate sau lanțuri Gall; sînt întrebuințate curent, au avantajul că reduc la minimum degradarea cărbunilor și dau debite mari.

β) **Sitele se construiesc:**

— f i x e ;

— m o b i l e : *rotative* (tambure), formate din tablă perforată cu ochiuri de 10—60 mm, lucrînd prin rotație; *oscilante*, formate din tablă perforată sau sîrmă împletită, acționate cu excentrice sau suspendate pe arcuri; *vibratoare*, formate din sîrmă împletită, acționate prin excentric, came sau electromagnetic, avînd circa 1 000—3 000 vibrații pe minut (sînt folosite în special pentru mărunți).

c) Sfărîmarea cărbunilor (concasarea)

Este o operație specială pentru mixte sau pentru prepararea cărbunilor destinați fabricării cocsului sau cărbunelui pulverizat pentru combustie și se realizează cu concasoare cu fălci sau cu cilindri, mori cu ciocane, dezintegratoare sau chiar mori speciale (v. „Brichetarea cărbunilor").

Scanned with OKEN Scanner

d) Metodele de epurare

Metodele de epurare se pot clasifica în:

— alegerea manuală, după aspectul, forma, greutatea şi culoarea diferită a cărbunelui şi a şisturilor;

— separarea gravimetrică, pe baza vitezelor de cădere a corpurilor cu densităţi, forme şi mărimi diferite;

— flotaţie, pe baza proprietăţilor în legătură cu tensiunea superficială a cărbunilor sau mineralelor într-un mediu apos, prin realizarea unei spume în care plutesc particulele fine de cărbune.

α) **Epurarea manuală**. Epurarea manuală se foloseşte pentru cărbunii mai mari de 30 mm, în general peste 50 mm. Uneori se face o preclasare pe dimensiuni înainte de banda de pe care alegătorii înlătură şistul.

Benzile care transportă cărbunii sînt metalice, „fără sfîrşit", au o viteză convenabilă pentru ca alegătorii, înşiraţi în lungul benzii, să poată alege şi înlătura sterilul.

β) **Epurarea gravimetrică**. Se foloseşte separarea ce se produce într-un mediu oarecare — apă sau aer — între produse cu densităţi şi dimensiuni diferite.

1. *După natura curentului* se vor considera trei posibilităţi pentru un mediu de spălare lichid:

— curent ascendent;

— curent descendent;

— lichidul în repaus,

urmărind posibilităţile de separare a unor particule materiale de dimensiuni şi densităţi diferite.

Se adoptă următoarele notaţii:

r — diametrul granulei sau altă dimensiune liniară, de exemplu dimensiunea ochiului unei site;

d — densitatea particulei;

δ — densitatea mediului de spălare;

v_1 — viteza particulei de material;

v_2 — viteza mediului de spălare.

În curent ascendent:

a) O particulă se mişcă în acelaşi sens cu lichidul dacă

$$v_2 > k \sqrt{r\,(d_1 - \delta)}. \tag{16}$$

Deci, reglînd viteza curentului, se obţine ca particulele cu dimensiuni şi densităţi mai mari să cadă în jos.

b) Pentru particulele care satisfac relaţia:

$$r_1\,(d_1 - \delta) = r_2\,(d_2 - \delta), \tag{17}$$

separarea nu este posibilă, deoarece ating aceeaşi viteză, indiferent de viteza curentului. Pentru separare este necesară o clasare granulometrică; de exemplu, dacă se consideră pentru cărbuni $d_1 = 1{,}3$, steril $d_2 = 2{,}5$, apă $\delta = 1$, conform relaţiei

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{d_2 - \delta}{d_1 - \delta} = \frac{2{,}5 - 1}{1{,}3 - 1} = \frac{5}{1},$$

se cere ca raportul dimensiunilor particulelor de separat să fie de 5 : 1.

c) Dintre particulele care la viteza v_2, din cauza mărimii lor, nu pot fi ridicate, cele de steril cad mai repede decît cele de cărbune.

d) Viteza maximă de ascensiune (+) sau cădere (—) pentru o particulă este:

$$v_1 = \pm \left(v_2 - k \sqrt{r\,(d - \delta)}\right), \tag{18}$$

iar pentru o particulă rămasă în suspensie:

$$v_2 = k \sqrt{r(d - \delta)}. \tag{19}$$

În curent descendent:

a) Viteza finală este:

$$v_1 = v_2 + k \sqrt{r\,(d - \delta)}. \tag{20}$$

b) Pentru a ajunge la viteza curentului, o particulă de cărbune are nevoie de un drum mai lung, iar sterilul cade mai repede decît cărbunele.

În lichid în repaus:

a) Viteza limită este:

$$v_1 = k \sqrt{r\,(d - \delta)}, \tag{21}$$

deci pentru particule de aceeaşi mărime, este mai mare pentru steril, care are densitatea 2,5, decît pentru cărbune cu densitatea 1,3.

b) O particulă de steril cade cu aceeaşi viteză ca şi o particulă de cărbune, dacă dimensiunile lor satisfac relaţia:

$$r_1\,(d_1 - \delta) = r_2\,(d_2 - \delta), \tag{22}$$

deci pentru densităţile considerate, se impune clasarea la raportul dimensiunilor $>5 : 1$.

c) La începutul căderii particulelor, viteza lor fiind neglijabilă, clasarea este indiferentă; acceleraţia fiind mai mare pentru steril decît pentru cărbune, se poate obţine separarea. În realitate, fenomenul este mai complex, intervenind cauze de ordin hidrodinamic. Încercări de laborator au arătat că raportul de granulaţie poate fi 3,6 : 1. În plus, prezenţa unui material fin sau care este sub influenţa tensiunilor superficiale, măreşte densitatea mediului de spălare, modificînd vitezele finale, implicit raportul de clasare. Din această cauză este necesară o desprăfuire prealabilă..

2. *După natura mediului.* După mediul de spălare separarea poate fi: umedă (cu apă, cu sau fără adaos de substanţe pentru mărirea densităţii) — sau pneumatică — (cu aer).

Separarea (spălarea) umedă. Aparatele de spălare umedă cele mai caracteristice sînt următoarele:

— Aparatele de zeţaj. În aparatele de zeţaj, clasarea se produce din cauza diferenţei între vitezele limită de cădere în apă a două particule de aceleaşi dimensiuni dar cu densităţi diferite.

O instalaţie de spălare prin zeţaj se compune din:

— o instalaţie de cernere pentru separarea pe dimensiuni, de exemplu 0—2 mm, 2—5 mm, 5—10 mm, 10—20 mm, 20—40 mm, 40—80 mm. Mai des se preclasează în două dimensiuni: 0—10 mm şi 10—80 mm, iar produsele

obţinute se reclasează în clasele comercializabile (10—20 mm, 20—40 mm, 40—80 mm etc.), operaţia fiind mai economică;

— o baterie de bacuri de zeţaj şi anume cîte unul sau mai multe bacuri pentru fiecare dimensiune.

Un bac de zeţaj este compus dintr-o cutie de lemn, tablă sau beton, împărţită în două compartimente printr-un perete vertical care nu ajunge pînă la fundul cutiei. Bacul este umplut cu apă care comunică în cele două

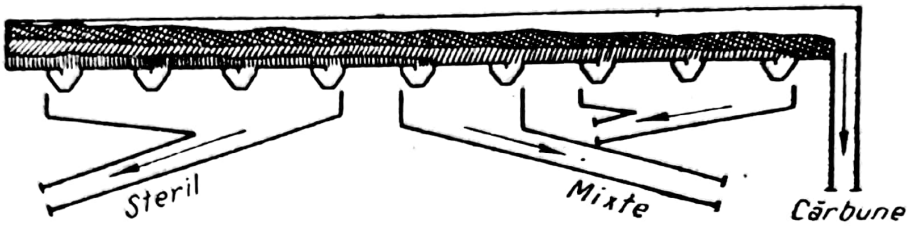


Fig. 15. Jgheab de spălare.

compartimente, pe la fund, sub peretele vertical. Într-unul din compartimente se află, sub nivelul apei, o sită ce se alimentează cu cărbunii pentru spălare. În al doilea compartiment se produce o mişcare pulsatorie a apei, cu ajutorul unui piston cu excentric sau cu aer comprimat. Uneori această mişcare pulsatorie este dată chiar sitei cu cărbuni.

Mişcarea apei antrenează cărbunele de spălat şi-l stratifică pe sită după densităţi: şistul la fund, cărbunele deasupra, iar la mijloc un amestec intermediar compus din şist, cărbune şi mixte. Aceste trei produse sînt evacuate lateral, fiecare separat, fiecare categorie putînd fi respălată după necesitate.

Uneori, mişcarea de du-te-vino este executată chiar de sitele pe care se află cărbunele de spălat, cu ajutorul unui excentric sau cu arcuri.

Spălarea cărbunilor mai mici ca 2 mm nu se realizează cu acest sistem; cărbunele fin este evacuat cu apele de spălare şi concentrat în rezervoare conice

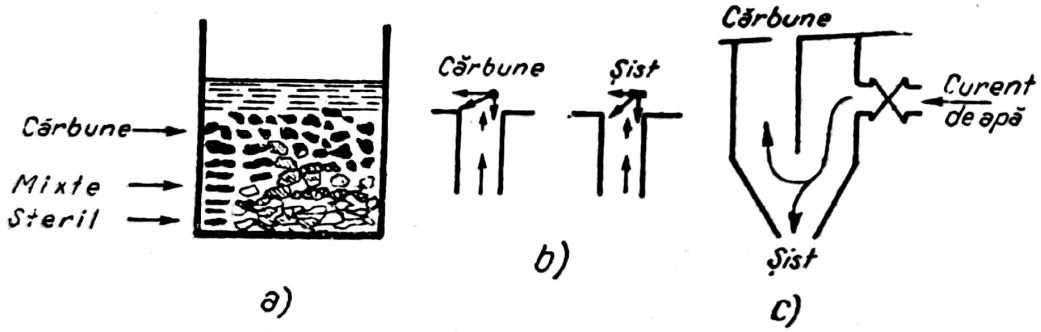


Fig. 16. Stratificarea cărbunelui într-un jgheab:
a — sedimentarea materialului după densitate; *b* — antrenarea materialului de spălat de curentul de apă; *c* — schema cutiei Rhéo.

sau bazine pentru decantare, din care se recuperează sub formă de şlam (nomo, cărbunos), combustibil cu 40—50% cenuşă, folosit după uscare.

— J g h e a b u r i l e d e s p ă l a r e. Acestea sînt aparate în care separarea cărbunelui de mixte şi steril se face prin aluvionare după greutatea specifică (fig. 15).

Un curent puternic de apă, ascendent, antrenează materialul de spălat în jgheaburi cu înclinare mică, şi-l sedimentează după densităţi: sterilul pe fundul jgheabului, mixtele deasupra; cărbunele fiind mai uşor, este antrenat pînă la capătul jgheabului şi se elimină peste bordura acestuia (fig. 16).

Stratificarea este favorizată şi de forma plată a şisturilor care constituie cea mai mare parte din steril, repartiţia inegală a vitezei pe secţiunea jgheabului, caracterul turbulent al curentului de apă şi coeficientul de frecare mai mare pentru steril decît pentru cărbune.

Eliminarea mixtelor şi a sterilului de pe fundul jgheabului se face cu dispozitive speciale, dintre care cel mai cunoscut este aparatul Rhéo. Spălătoarele Rhéo se montează pe fundul jgheabului şi au un curent de apă ascendent, a

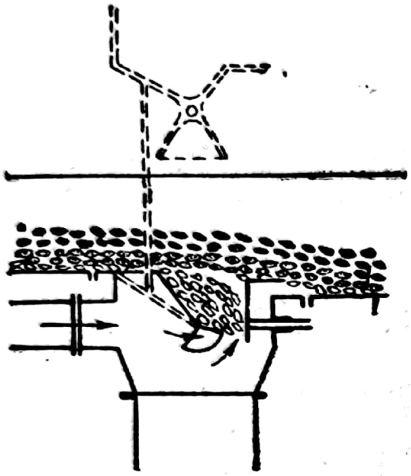


Fig. 17. Spălător Rhéo.

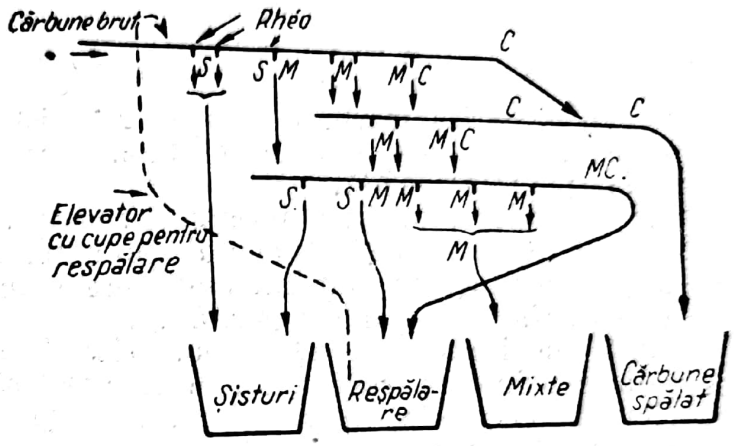


Fig. 18. Schema separării pe jgheaburile de spălare.

cărui viteză permite numai trecerea sterilului sau a materialului de o anumită densitate (fig. 17). Un ecran reglabil, care măreşte sau micşorează secţiunea de trecere a materialului şi curentul ascendent de apă, împiedică trecerea eventualelor bucăţi de cărbune antrenate de şist şi permit reglarea şi adaptarea aparatului la caracteristicele cărbunilor spălaţi.

Pentru spălarea cărbunilor mărunţi, jgheaburile sînt mai înguste, cu înclinare mai mică (2—3°) şi lungimea mai mare (circa 12 m); ele se aşază în baterie, cîte 3—5 suprapuse (fig. 18).

— A l t e a p a r a t e. Unele aparate folosesc un curent ascendent de apă, iar altele folosesc lichide mai dense ca apa.

Folosind lichide cu densitate mai mare (1,3—1,7), cărbunele pluteşte la suprafaţa lichidului şi este separat astfel de steril, care cade la fund. Ca lichid mai dens, se poate folosi un amestec de apă, cu nisip fin, menţinut în suspensie prin agitare mecanică, realizînd o densitate pînă la 1,7. Sterilul se elimină pe la fundul aparatului, iar cărbunii care plutesc sînt colectaţi la suprafaţa lichidului şi spălaţi pe site separate pentru îndepărtarea şi recuperarea nisipului, care se reintroduce în circuit. Alte procedee folosesc barită fin măcinată, singură sau amestecată cu argilă, magnetită măcinată sau chiar clorură de calciu. Rentabilitatea este condiţionată de preţul substanţei ce se adaugă pentru mărirea densităţii.

Praful fin de cărbune, aderent prin tensiuni superficiale, schimbă densitatea lichidului, respectiv caracteristicile de spălare ale aparatului.

Separarea pneumatică (uscată). Separarea pneumatică are avantajul de a separa cărbunele uscat, fără a fi tot aşa de selectivă ca spălarea umedă şi necesită un personal mai puţin numeros pentru supraveghere.

Praful sub 0,5 mm şi umiditatea mai mare decît 4—5% sînt impedimente în separarea pneumatică; în general, se tratează cărbunii de 2—80 mm, de preferinţă clasele de cărbuni mai mărunţi.

Se poate combina spălarea umedă cu cea uscată, de exemplu prima pentru cărbunii de 5—10 mm, a doua pentru cei de 0,5—5 mm, urmînd a se amesteca cele două clase într-o proporţie definită pentru a se obţine umiditatea finală cerută.

Principiul de funcţionare este acelaşi ca la spălarea umedă, dar mediul de spălare fiind aerul, cu densitate neglijabilă faţă de cărbune, relaţia de clasificare:

$$r_1 (d_1 - \delta) = r_2 (d_2 - \delta)$$

devine

$$r_1 d_1 = r_2 d_2,$$

deci pentru $d_1 = 1{,}3$ (cărbune) şi $d_2 = 2{,}5$ (şist) raportul este 2,5 : 1,3 = 1,92.

Prin urmare, este necesară o clasare prealabilă de 2 : 1 în loc de 5 : 1, cît era la spălarea umedă.

Maşinile de zeţaj pneumatic sînt construite din mai multe table perforate aşezate în cascadă şi alimentate cu cărbunele de separat. Materialul este separat pe densităţi cu ajutorul unui curent pulsatoriu, realizat de un ventilator şi stratificat pe tablele perforate.

Mult folosite sînt mesele pneumatice, la care cărbunele se află în mişcare pe site prin care traversează aerul, aşa încît se obţine o afînare a patului de cărbune; masa este supusă şi unei mişcări vibratorii.

γ) **Epurarea prin flotaţie.** Epurarea pe cale umedă a prafului mai mic de 0,5 mm nu este totdeauna posibilă şi singurul mijloc eficace s-a dovedit a fi flotaţia.

Principiul flotaţiei se bazează pe diferenţa tensiunilor superficiale ale cărbunelui şi sterilului în prezenţa unui agent de flotare. Agentul de flotare formează o peliculă fină în jurul particulei de cărbune, astfel că aceasta nu mai este udată de apă. În aceste condiţii, dacă se produce o spumă în masa lichidului cu ajutorul unui agent spumant şi un curent de aer sau agitaţie mecanică, particulele de cărbune ne mai fiind udate de apă, sînt ridicate la suprafaţă de bulele de aer care formează spuma şi sînt recuperate.

Cărbunele prins în spuma abundentă conţine pînă la 80% apă şi se recuperează prin filtrare, umiditatea fiind redusă astfel pînă la 25—30%.

În general, se flotează material pînă la 1 mm, rareori pînă la maximum 2,5 mm, iar apele de spălare de la spălătoriile hidraulice sînt concentrate în decantoare pînă la circa 300 g suspensie la litru şi apoi trecute la flotare.

În aparatele de flotare se adaugă reactivii de flotare: cresoli, xantaţi, acizi graşi, gudroane, petrol lampant etc., circa 500—3 000 g/t, în prezenţa şlamului pentru flotare.

Alegînd reactivii de flotaţie se poate realiza o flotaţie diferenţială recuperînd separat constituenţii petrografici, atunci cînd operaţia este rentabilă, sau înlăturînd unul din constituenţi, de exemplu fuzitul, dăunător în procesul de cocsificare.

e) Finisarea cărbunilor

Balastul de apă este mai supărător ca cenuşa, deoarece coboară puterea calorifică cu căldura necesară evaporării apei. De aceea, trebuie pe cît posibil înlăturat.

Cantitatea de apă remanentă pe suprafaţa cărbunilor este cu atît mai mare cu cît suprafaţa totală a grăunţilor este mai mare, respectiv grăunţii

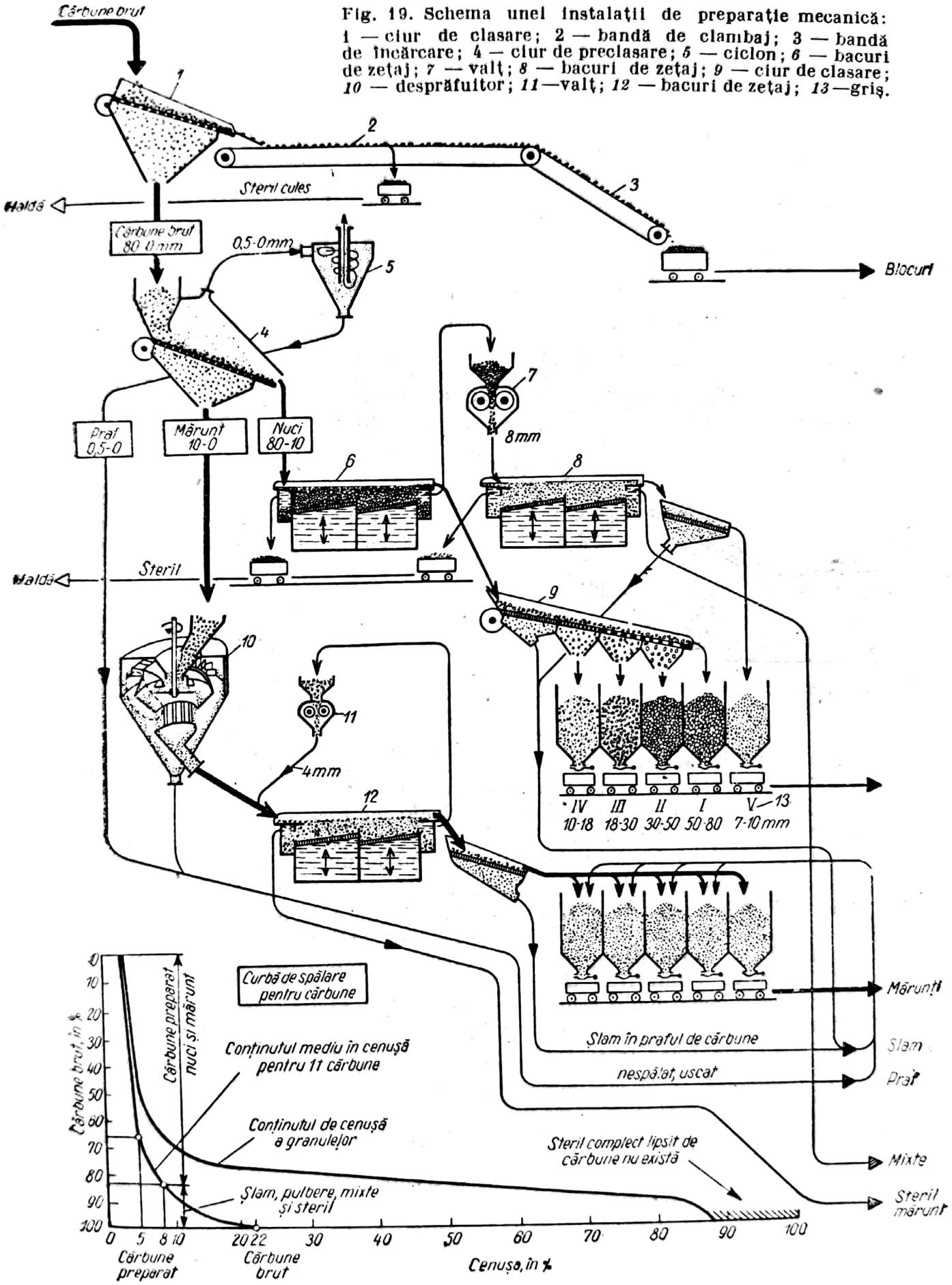


Fig. 19. Schema unei instalații de preparație mecanică: 1 — ciur de clasare; 2 — bandă de clanibaj; 3 — bandă de încărcare; 4 — ciur de preclasare; 5 — ciclon; 6 — bacuri de zețaj; 7 — valț; 8 — bacuri de zețaj; 9 — ciur de clasare; 10 — desprăfuitor; 11 —valț; 12 — bacuri de zețaj; 13 —griș.

Scanned with OKEN Scanner

sînt mai mici. Astfel, dacă pentru bucăţile mari, umiditatea remanentă, după spălare, este de ordinul 1%, pentru grăunţii de 10 mm ajunge la 50%.

Prin simplă scurgere a apei sub acţiunea gravitaţiei în silozuri procentul de umiditate scade suficient pentru bucăţile mari; pentru mărunţi, însă, tensiunea superficială împiedică scurgerea şi este necesară o uscare. Îngheţarea acestei ape (iarna) aduce mari greutăţi la mînuire, ceea ce duce la evitarea spălării umede a prafului fin.

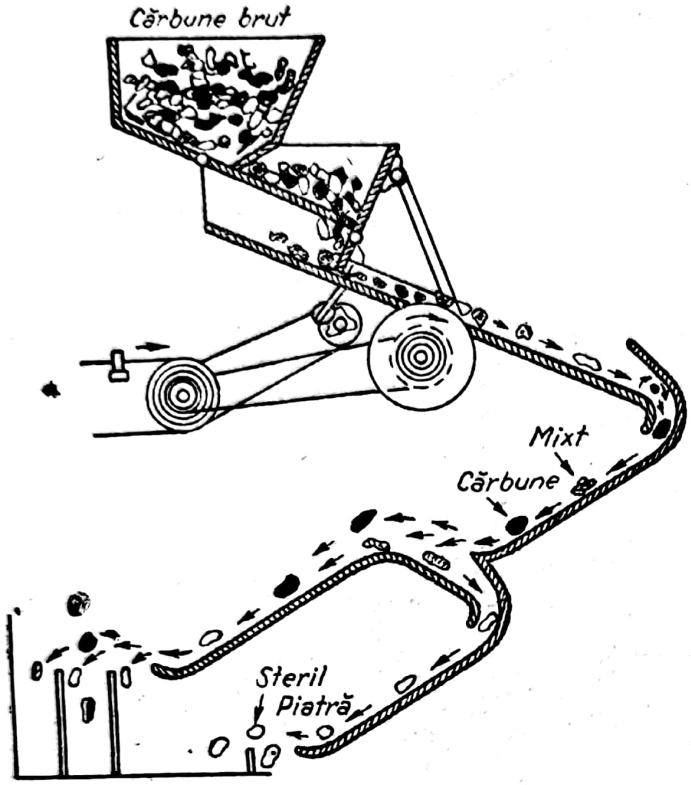


Fig. 20. Schema unei instalaţii de triere a cărbunilor.

Secarea sau asecarea cărbunilor spălaţi urmăreşte înlăturarea apei adventive prin scurgere pînă la un procent de umiditate depinzînd de natura şi clasa granulometrică a cărbunelui, dar o înlăturare mai înaintată se realizează prin uscare termică.

Deoarece umiditatea adventivă provine de la spălarea umedă, instalaţiile de asecare sau uscare sînt o completare a spălătoriilor umede.

Cărbunii de granulaţie mare — peste 10 mm — au o umiditate adventivă de 10—20% la ieşirea din aparatul de spălare, dar prin scurgere în cîteva minute, rămîne la circa 10%. S-a căutat ca organele de transport la silozuri să fie făcute din tablă perforată, pentru a micşora în acest fel timpul de scurgere în siloz. Silozurile pentru scurgere, construite din beton pentru capacităţi de 20—100 t, se termină la partea inferioară cu un trunchi de piramidă prevăzut cu sită pentru scurgerea apei; cărbunii aduşi la secare sînt sortaţi pe clase granulometrice, astfel că fiecărei clase îi corespunde un siloz.

După mărimea grăunţilor şi umiditatea iniţială, scurgerea durează 4—48 ore.

Cărbunii mărunţi — sub 10 mm — înainte de a fi introduşi în silozuri, pot fi trecuţi peste site vibratorii cu ochiuri mici (circa 0,15 mm), care, prin agitare, modifică volumul aparent, micşorînd interstiţiile ocupate de apă, astfel încît, de la o umiditate de 24% se ajunge la circa 16%, înainte de siloz.

Asecarea se mai poate realiza în centrifuge, în special pentru cărbunii sub 5 mm, ajungînd la circa 10% umiditate.

Produsele rezultate la flotaţie au pînă la 80% umiditate, pe care o cedează foarte greu, deoarece mărimea grăunţilor este sub 1 mm. Înlăturarea umidităţii se face prin filtre speciale (centrifugele nu pot usca grăunţi sub 0,2 mm, iar uscarea termică nu este aplicabilă din cauza antrenării prafului fin de către gazele de uscare).

Indiferent de modul de asecare sau uscare, degradările granulometrice trebuie reduse la minimum.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru condiționarea produselor finite este necesară uneori clasarea sau reclasarea în instalațiile de ciuruire, sau la livrarea în vagoane, cu ajutorul meselor de dozare, tambure sau melci de dozare. Schema unei instalații de preparare mecanică este arătată în fig. 19.

În general, la spălătoriile umede, consumul de energie variază între 3 și 5 kWh/t cărbune, iar consumul de apă între 7 și 10 m^3/t (din care 1—2 m^3/t este apă proaspătă, restul fiind recirculată).

Minele mai puțin utilate sînt prevăzute cu stații de triere, în care se alege sterilul mare și se face o împărțire în cîteva sorturi de mărime (fig.20).

DESHIDRATAREA (AMELIORAREA) LIGNIȚILOR

a) **Generalități**

Există o diferență între noțiunea tehnică de deshidratare și cea de uscare. Deshidratarea unui cărbune înseamnă o îndepărtare a umidității superficiale — apă adezivă sau intercapilară — pe cînd uscarea unui cărbune înseamnă o îndepărtare a umidității intracapilare.

Tehnic, deshidratarea se face prin acțiunea energiei mecanice, deci separarea de apă în stare lichidă, iar uscarea se face prin acțiunea energiei termice, deci separarea de apă în stare de vapori.

Deshidratarea aplicată șlamurilor, cărbunilor bruni amorfi, în vederea brichetării lor etc., fiind termică, echivalează cu uscarea propriu-zisă.

Deshidratarea ligniților — cărbuni bruni lemnoși — sub presiune, în vederea ameliorării rezistenței lor în stoc, este mai mult mecanică.

Lignitul xiloid, în stoc, se *exfoliază* pînă la completa mărunțire. Această exfoliere se datorește probabil unei uscări a blocului în straturi succesive de la suprafață către centru, ceea ce aduce o contractare a straturilor superficiale fără ca ea să fi avut loc și în restul blocului, încît, atunci cînd apare și contractarea straturilor din centru, se provoacă tensiuni interioare și, ca urmare, contractări neomogene și deci fărîmițarea straturilor uscate anterior.

Pentru remedierea lipsei de rezistență în stoc a ligniților, urmează ca deshidratarea să se facă în prealabil, înainte de stocare, pe cale artificială, deci printr-un procedeu care să reducă umiditatea pe cît posibil, concomitent, în toată masa blocului.

b) **Tehnica deshidratării după procedeul Fleissner**

Operația prezintă trei faze:

În prima fază, lignitul introdus într-o autoclavă este *preîncălzit cu* abur saturant de joasă presiune, provenit din altă autoclavă. Această încălzire, făcută uniform și treptat, la 125—180°C, produce o contracție a cărbunelui la 70—80% din volumul său: din gelul de cărbune se pierde o parte din apă, care iese sub formă lichidă din cauza contracției. Cantitatea de apă evacuată în faza de preîncălzire este de circa 28% din totalul apei din cărbuni.

În a doua fază se introduce în autoclavă abur de înaltă presiune, (15—20 at) timp de circa 75 min. Această fază constituie *încălzirea* propriu-zisă. Se reduce apoi presiunea la 2—8 at, trecîndu-se aburul de aci în altă autoclavă în care se face preîncălzirea unei noi cantități de lignit. În autoclava în care s-a făcut încălzirea, din cauza reducerii presiunii și scăderii treptate a temperaturii, se mai evacuează încă circa 20% din apa inițială.

Scanned with OKEN Scanner

În ultima fază — faza de uscare — se suflă un curent de aer cald prin cărbune; se îndepărtează astfel încă circa 22% din umiditatea inițială.

În modul acesta se poate îndepărta pînă la circa 70% din umiditatea inițială conținută în lignit.

Procedeului de mai sus i s-au adus perfecționări prin varianta Simek-Ruzicka: în autoclava cu lignit se pune apă pînă la 1/4 din înălțimea autoclavei și apoi se introduce abur supraîncălzit la 350—400°C, la 25—30 at; introducerea aburului se face în fundul autoclavei. În modul acesta lignitul este încălzit treptat; deasupra apei se adună abur saturant, care, la rîndul lui, învăluie uniform și treptat lignitul rămas afară din apă. Prezența apei în faza de preîncălzire și încălzire trebuie să fie permanentă și constituie caracteristica perfecționării. În faza de uscare nu se mai folosește curent de aer; uscarea se face în vid.

Deoarece prin deshidratarea ligniților se mărește puterea calorifică proporțional cu procentajul de umiditate îndepărtat, această operație constituie o *ameliorare*.

Dacă se consideră (Ganițchi):

A — cantitatea de apă extrasă din 1 kg cărbune brut, în kg;

G_a — greutatea cărbunelui ameliorat rezultat din 1 kg cărbune brut, în kg;

U_b — umiditatea la 1 kg cărbune brut, în kg;

U_a — umiditatea la 1 kg cărbune ameliorat, în kg/kg;

H_{ib} — puterea calorifică inferioară a cărbunelui brut, în kcal/kg;

H_{ia} — puterea calorifică inferioară a cărbunelui ameliorat, în kcal/kg;

P_b — puterea de vaporizare teoretică a cărbunelui brut, socotit în abur normal și cu randamentul căldării 100%, în kcal/kg;

P_a — puterea de vaporizare teoretică a cărbunelui ameliorat, socotit în abur normal și cu randamentul căldării 100%, în kcal/kg atunci din relația:

$$A = U_b - U_a \cdot G_a = 1 - G_a$$

rezultă că:

$$G_a = \frac{1 - U_b}{1 - U_a} . \qquad (23)$$

Exemplu. Dacă

$$U_b = 0{,}364 \text{ kg, adică } 36{,}4\%,$$

$$U_a = 0{,}1435, \text{ kg, adică } 14{,}35\%$$

atunci

$$G_a = \frac{1 - 0{,}364}{1 - 0{,}1435} = 0{,}7425 \text{ kg},$$

$$A = 1 - G_a = 0{,}2575 \text{ sau } 25{,}75\%,$$

$$\frac{A}{U_b} = \frac{0{,}2575}{0{,}364} = 0{,}70 \text{ sau } 70\%,$$

adică se elimină circa 70% din apa inițială. Exemplul de față corespunde cazului înobilării unor cărbuni bucăți de 40 — 85 mm.

Din relațiile

$$G_a(H_{ia} + 600\ U_a) = H_{ib} + 600\ U_b \qquad (24)$$

și

$$G_a = \frac{1 - U_b}{1 - U_a}$$

se determină puterea calorifică inferioară a cărbunelui ameliorat:

$$H_{ia} = H_{ib} \cdot \frac{1 - U_a}{1 - U_b} + 600 \cdot \frac{U_b - U_a}{1 - U_b}. \qquad (25)$$

Exemplu. Dacă

$$U_b = 0{,}34 \text{ kg},$$

$$U_a = 0{,}14 \text{ kg},$$

$$H_{ib} = 3\,600 \text{ kcal/kg},$$

atunci

$$H_{ia} = 3\,600 \cdot \frac{1 - 0{,}14}{1 - 0{,}34} + 600 \cdot \frac{0{,}34 - 0{,}14}{1 - 0{,}34},$$

$$H_{ia} = 4\,872 \text{ kcal/kg}.$$

În fig. 21 se arată o instalație de ameliorare a lignitului prin deshidratare, D. Lubenescu: Man. Inginerului de Mine vol. VI 1956.

În această instalație se lucrează ca și în procedeul inițial, adică fără apă în autoclavă, dar se folosește presiunea și temperatura din variantă și modificări în lucru aduse de noi. Astfel, faza preîncălzirii se face în două etape, și anume: în prima etapă se introduce abur de joasă presiune dintr-o autoclavă vecină, în a doua etapă se introduce abur supraîncălzit, saturat în prealabil cu apă; se evacuează apa condensată din fundul autoclavei; celelalte faze sînt ca și în procedeul variantei.

Lignitul brut A, adus din funicular este descărcat într-un siloz, de unde, cu ajutorul unei benzi metalice, este adus într-un concasor în care cade și lignit brut B, adus cu vagonul.

De aici, prin intermediul elevatorului cu palete, trece la un ciur vibrant în care se elimină mărunții sub 40 mm. Bucățile mai mari de 40 mm sînt trecute prin intermediul unui tambur și a unui elevator cu cupe, la silozurile care alimentează autoclavele. Fiecare autoclavă își are silozul său din care se încarcă periodic lignitul. Autoclavele sînt prevăzute cu cîte două guri, una la partea de sus pentru încărcare, cealaltă la partea de jos pentru descărcare.

Descărcarea lignitului ameliorat se face pe banda metalică, de unde este trecut pe benzi de cauciuc care îl aduc la ciururile vibrante; acestea separă lignitul ameliorat în trei sorturi:

sortul 0 — 10 mm, mărunt;
sortul 10 — 30 mm, alune;
sortul > 30 mm, ciuruit.

Alimentarea focarelor cazanelor de abur, care deservesc instalația, se face cu lignit brut mărunt 8—40 mm sau și cu ameliorat nuci.

Autoclavele sînt legate, prin conducte, cu cazanele de abur, dar comunică și între ele prin conducte astfel încît să se poată trimite abur de detentă de la o autoclavă la cealaltă sau să se primească abur suprasaturat de la cazanul de abur prin intermediul unui saturator.

Scanned with OKEN Scanner

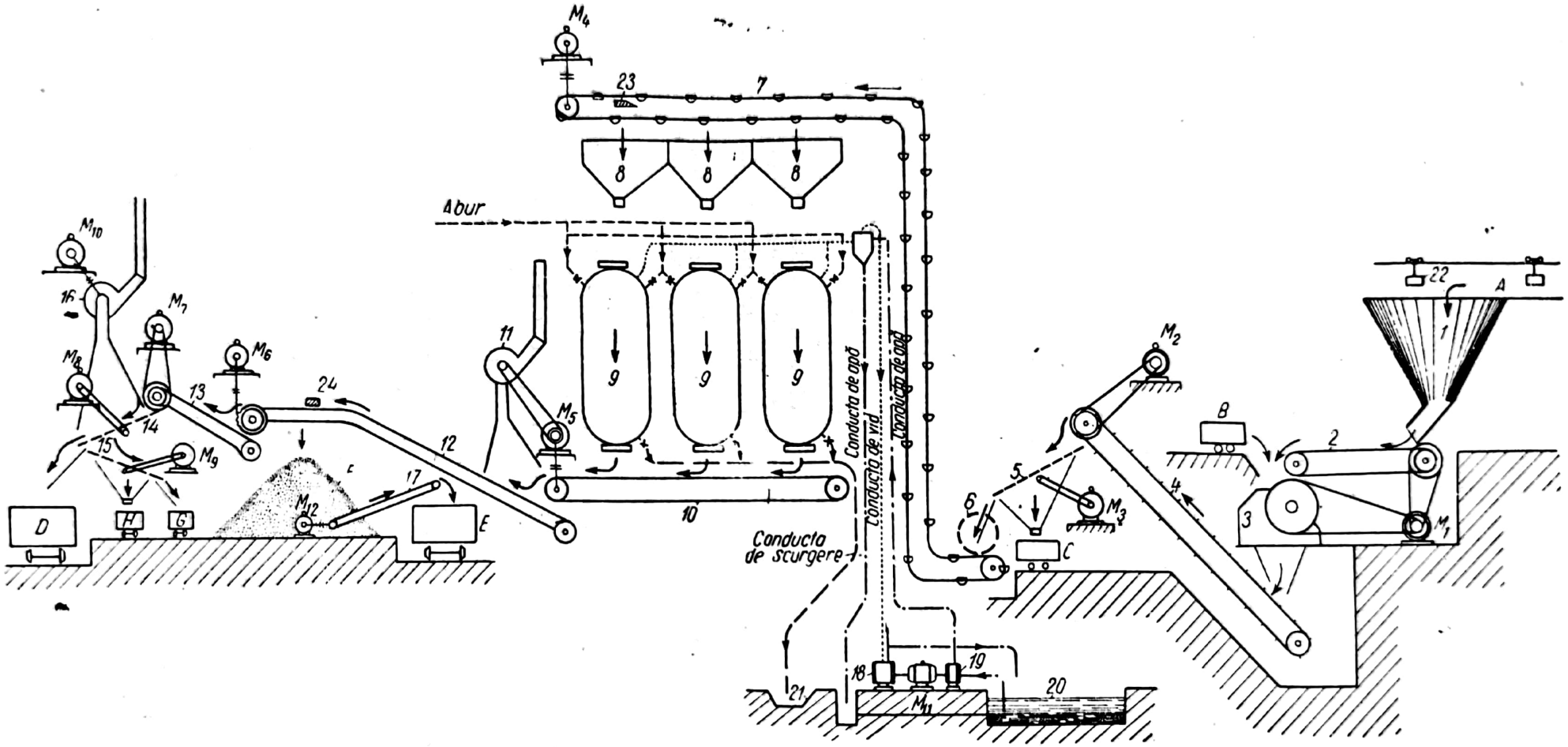


Fig. 21. Schema instalației de ameliorare a lignitului prin deshidratare:

1 — siloz de cărbune (60 t); *2* — bandă metalică; *3* — concasor (40 t/h); *4* — elevator cu palete; *5* — sită vibratorie (d = 40 mm); *6* — tambur de distribuție; *7* — elevator cu cupe (40 t/h); *8* — silozuri la autoclave; *9* — autoclave; *10* — banda metalică; *11* și *16* — aspiratoare de praf; *12*, *13* — benzi de cauciuc; *14*, *15* — site vibratoare (d = 15 mm); *17* — încărcător transportabil cu bandă de cauciuc; *18* — pompă de vid; *19* — pompă centrifugă pentru instalația de vid; *20* — bazin de apă pentru instalația de vid; *21* — canal de scurgere; *22* — stația de descărcare a funicularului.; *23* — dispozitiv de descărcare a cupelor,; *24* — dispozitiv de descărcare de pe bandă; $M_1 - M_{12}$ — motoare electrice.

Sorturi de lignit

A brut
B brut
C praf brut (<40 mm).
D ameliorat ciuruit } 30 mm
E ameliorat neciuruit }
F ameliorat neciuruit în depozit
G ameliorat 15 — 30 mm
H ameliorat 0 — 15 mm

Scanned with OKEN Scanner

Autoclavele au capacitatea de încărcare de 25 m³, ceea ce, la o greutate de 0,67 t/m³, reprezintă 0,67 · 25 = 16,8 t lignit brut ciuruit.

Din 100 unităţi lignit brut se obţine 80% bucăţi mai mari de 40 mm Lignitul brut necesar reprezintă, aşa dar $\frac{16,8}{0,8} = 21$ t de şarjă.

Cantitatea de cărbune ameliorat din şarje de 16,8 t la un randament de 73,5% va da: 0,735 · 16,8 = 12,3 t ameliorat, din care circa 10% mărunt 0 — 30 mm; deci rămîn 12,3 — 1,2 = 11,1 t cărbune ameliorat ciuruit > 30 mm.

Instalaţia poate prelucra în medie 27 şarje pe zi.

Pentru a se obţine 1 t de lignit ameliorat > 30 mm sînt necesare $\frac{21}{11,1} = 1,90$ t lignit brut.

În tabela 25 sînt date cîteva indicaţii privind analiza unui lignit brut şi ameliorat.

Tabela 25. Caracteristicile unui lignit ameliorat prin deshidratare

Caracteristici	Lignit brut	Lignit ameliorat	
		mărunt (0—25 mm)	ciuruit (30—120mm)
Umiditate totală, în %	34,50	9,46	11,69
Cenuşa, în %	6,98	14,90	9,03
Cocs, în %	28,67	44,62	39,74
Materii volatile, exceptînd apa, în %	36,83	45,92	48,57
Puterea calorifică superioară, în kcal/kg	3 726	4 764	4 979
Puterea calorifică inferioară, în kcal/kg	3 363	4 478	4 745
Carbon, în %	38,78	49,00	51,72
Hidrogen, în %	3,09	4,41	4,49
Sulf combustibil, în %	0,47	0,42	0,55

BRICHETAREA CĂRBUNILOR

a) Generalităţi

Prin „brichetare“ se înţelege operaţia de prelucrare care urmăreşte transformarea mărunţilor şi pulberilor de cărbune în bucăţi de valoare comercială superioară.

Tehnologic, operaţia de brichetare se poate face fie prin presare directă a mărunţilor şi pulberilor de cărbuni, fără nici un fel de adaos, fie prin adăugarea unui liant, care, dispersat în masa de cărbuni destinaţi brichetării, să aglomereze aceşti mărunţi.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru ca brichetarea, care reprezintă astfel o înobilare, să corespundă scopului, produsul fabricat trebuie să aibă rezistenţă la stocare, rezistenţă la manipulare, rezistenţă la intemperii şi rezistenţă în foc.

Dacă prin brichetare se măreşte şi puterea calorifică sau se obţine o inflamabilitate mai uşoară, valoarea comercială va fi, în consecinţă, şi mai mult sporită.

Tehnica brichetării este diferită de la o specie de cărbuni la alta, şi anume:

— brichetarea fără lianţi, pentru cărbuni bruni amorfi pământoşi (şi pentru turbe);

— brichetarea cu liant, pentru antracit, huile şi cărbunii bruni obişnuiţi;

— brichetarea cu liant pentru semicocs şi mărunţi de cocs în condiţii tehnice identice cu cele aplicate la huile.

b) Brichetarea fără liant

În mod obişnuit, brichetarea fără liant se face la presiuni de cel mult 2 000 kgf/cm², în general 1 200 — 1 600 kgf/cm², care se pot realiza din punct de vedere tehnic; de aceea, metoda este aplicată pe scară industrială foarte mare.

Pentru a se obţine brichete cu însuşiri satisfăcătoare, din cărbuni bruni amorfi, este necesară o reducere a umidităţii la 12—18%. De aceea, complexului coloidal, care alcătuieşte cărbunele brun amorf, pământos, trebuie să i se dea o anumită structură, pentru a-l face brichetabil fără adaos.

Tabela 26. Componenţii lemnului şi cărbunilor fosili

Componenţi	Lemn, în%	Turbă, în%	Cărbune brun		Huilă în%	Antracit în%
			brichetabil, în%	nebrichetabil, în%		
Umiditate	20—60	60—90	45—65	10—35	2—8	1—2
Bitumen (solubil în benzen)	0—0,5	3—11	2—8	2—8	1—4	0,5
Acizi humici (solubili în carbonat de sodiu)	0	10—50	20—60	1—2	0	0
Acizi humici (solubili în hidroxid de sodiu)	0	25—75	50—90	5—30	0	0
Pentozane şi substanţe similare zahărului	5	5	1—2	1—2	0	0
Celuloză	50	15	0— 5	0—5	0	0
Lignină	20—50	20—40	0—15	0—15	0	0
Reziduu de cărbune (după extracţia tuturor substanţelor de mai sus)	0	5	10	40	90	95

α) **Componenţii cărbunilor bruni brichetabili fără lianţi şi relaţiile lor cu proprietatea de brichetare.** Dacă se neglijează componenţii anorganici ai cărbunilor şi se consideră numai masa organică din cărbunii fosili, se constată următoarele (v. tabela 26):

1. *Umiditatea* se găseşte în cantităţi mari în cărbunii bruni pămîntoşi. Ea este o indicaţie preţioasă asupra susceptibilităţii de brichetare directă. S-a stabilit că o umiditate de 12—18% în cărbunii bruni pămîntoşi este obligatorie pentru ca aceşti cărbuni să poată fi brichetaţi, iar brichetarea se face la o presiune de 1 200 — 1 600 kgf/cm².

2. *Procentul de bitumen* este diferit la diverşi cărbuni, fără să existe o relaţie între vîrsta cărbunelui şi acest procentaj (în general, termenul de bitumen se aplică fracţiunii extrase din cărbune cu ajutorul unor dizolvanţi organici, benzen, benzen-alcool etc.).

Extracţia bitumenului din cărbunii brichetabili nu le reduce proprietatea de brichetare, de unde se poate deduce că această însuşire a cărbunilor bruni pămîntoşi amorfi nu poate fi atribuită bitumenului conţinut.

3. *Acizii humici* se găsesc atît în turbă cît şi în cărbunii bruni brichetabili fără liant.

Substanţele humice sînt coloizi care, atunci cînd începe transformarea în turbă sînt hidrofili (sau hidrogeli), dar în decursul timpului pierd apa şi devin hidrofobi prin gelificare (cărbuni fosili).

Acizii humici pot fi extraşi cu carbonat de sodiu, iar anhidridele lor, numai cu hidroxid de sodiu la fierbere. Deci, proba cu carbonat de sodiu ne va indica dacă într-un cărbune există sau nu acizi humici ca atare.

Cercetările noastre au arătat următoarele: cărbunii bruni, brichetabili direct, conţin 20—60% acizi humici ce pot fi extraşi cu carbonat de sodiu la cald, în timp ce ligniţii şi cărbunii bruni lucioşi nu dau acizi humici decît la extracţie cu hidroxid de sodiu, adică în cărbunii bruni pămîntoşi, ce pot fi brichetabili fără liant — se găsesc acizi humici ca atare, iar în cărbunii nebrichetabili nu se găsesc acizi humici liberi. Cărbunii mai bogaţi în acizi humici au şi umiditatea mai mare.

Cercetările noastre au arătat, de asemenea, că proprietatea de brichetare fără liant — în condiţiile de umiditate redusă la 12—16% şi la o presiune de 1 200 —1 600 kgf/cm² a cărbunilor bruni amorfi pămîntoşi — se datoreşte prezenţei acizilor humici în aceşti cărbuni, iar lipsa de susceptibilitate de a fi brichetaţi direct a celorlalte tipuri de cărbuni fosili se atribuie absenţei acestor acizi humici. De asemenea, dacă se dă şi celorlalţi cărbuni — de exemplu ligniţilor — o anumită structură coloidă prin măcinare fină, se capătă condiţii similare de brichetare.

β) **Pregătirea cărbunilor bruni pămîntoşi pentru brichetare.** Operaţia de brichetare a acestor cărbuni cuprinde trei faze distincte şi anume:

— tratamentul cărbunilor umezi (măcinarea şi ciuruire).
— uscarea.
— presarea.

1. *Tratamentul cărbunilor umezi: măcinare şi ciuruire.* Cărbunii bruni pămîntoşi destinaţi brichetării trebuie în prealabil supuşi unor operaţii de preparare mecanică: o măcinare preliminară şi o măcinare fină, însoţită de treceri repetate prin site, în vederea separării, pe de o parte, a mărunţilor şi pulberilor care vor alimenta presele de brichetare şi, pe de altă parte, a bucăţilor mari de cărbune însoţite de părţile lignitice nebrichetabile, cum şi de bucăţile de lemn din mină, care sînt trimise la ardere. Aceste operaţii alcătuiesc tratamentul umed, deoarece se aplică cărbunilor în starea lor brută

Scanned with OKEN Scanner

cu conținutul de umiditate inițial; el se execută în trei operații: transportul cărbunilor, măcinarea și ciuruirea.

Transportul cărbunilor se face de obicei pe bandă; el se aplică atît la alimentarea cu cărbuni, cît și în timpul operațiilor ulterioare. Cărbunii trec pe niște grătare, pe care se face separarea bucăților de lignit și a lemnului de cărbunii ce urmează a fi trecuți la măcinare.

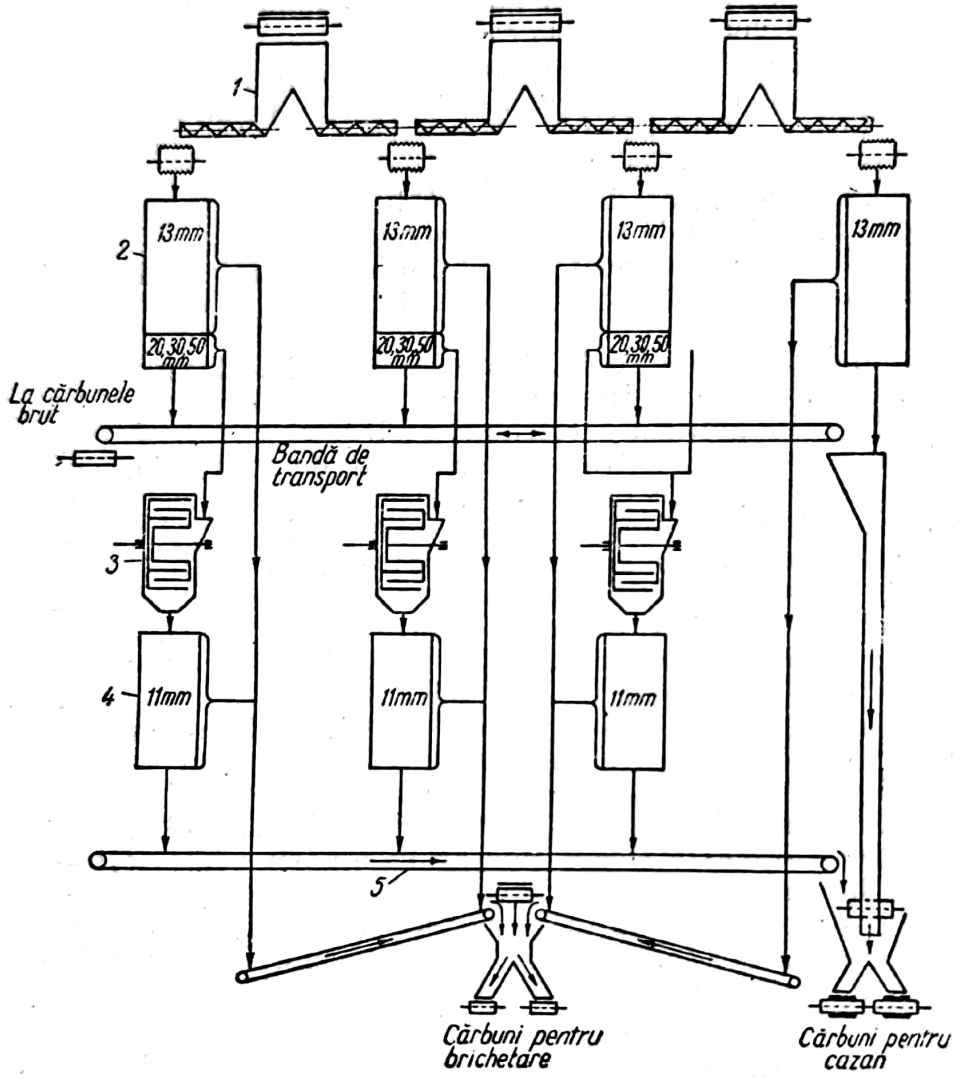


Fig. 22. Schema operațiillor de transport, măcinare și ciuruire:
1 — mori cu valțuri; 2 și 4 — site vibratoare; 3 — dezintegratoare; 5 — bandă de transport.

Măcinarea granulometrică se face la mărimea de 5—8 mm, înainte de a se trimite la uscare. De aceea, după prima sortare, cărbunii sînt trecuți, pentru măcinare, la dezintegratoare și mori și apoi, prin site, pentru a se evita depozitarea intermediară.

Reducerea granulației pentru a se ajunge la mărimea de 5—6 mm se face întîi în cilindri canelați, pentru zdrobirea în granule mari, și apoi în cilindri netezi, pentru zdrobirea măruntă, sau în dezintegratoare, și unele și altele prevăzute cu racloare pentru a îndepărta crusta formată.

Scanned with OKEN Scanner

Cilindrii canelaţi pentru cărbuni au o lăţime de 750—1 500 mm şi un diametru de 500 — 1200 mm. Pentru o turaţie de 130 — 150 rot/min şi un diametru de 1 000 mm, productivitatea este de 100 t/h, iar forţa necesară de 8—10 CP.

Cilindrii netezi de 1 000 mm lăţime şi 1 000 mm diametru şi turaţia de 120 rot/min au o productivitate de 50—60 t/h. Un dezintegrator de 1 600 mm

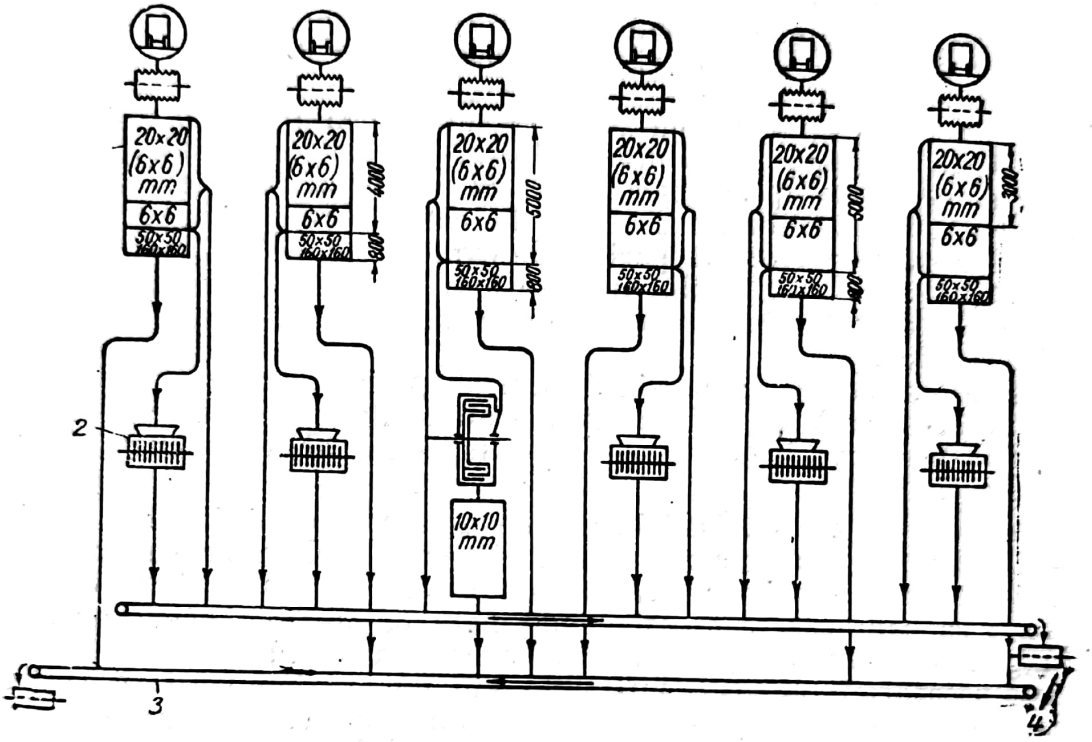


Fig. 23. O altă schemă a operaţiilor de transport, măcinare şi ciuruire: *1* — site vibratoare; *2* — mori cu ciocane dezintegratoare; *3* — bandă de transportat cărbunele pentru cazan; *4* — bandă de transportat cărbunele pentru brichetare.

diametru al inelului exterior şi prevăzut cu patru inele, cu turaţia de 200—300 rot/min, prelucrează 35—50 t/h, puterea necesară fiind de 35—50 CP.

Unele uzine folosesc mori cu ciocane care permit măcinarea, pînă la granulaţia fină, a cărbunelui de orice mărime.

Tipurile principale de mori cu ciocane se construiesc, în general, cu o producţie de 10—225 t/h, forţa necesară fiind, în raport cu dimensiunile respective, de la 10—15 CP pînă la 220—250 CP.

C i u r u i r e a cărbunilor bruni amorfi, de umiditate mare şi conţinînd şi bucăţi lignitice, se face prin site plane sau grătare plane vibratorii.

Fig. 22 şi 23 arată schema operaţiilor de transport, măcinare şi ciuruire, alimentarea uscătoriei cu cărbuni de 5—8 mm şi a cazanelor, cu bucăţile mari şi materialul de însoţire.

2. *Uscarea cărbunilor.* Cărbunii mărunţi şi pulberile de la tratamentul umed, deci cărbunii indicaţi pentru brichetare, sînt trimişi cu ajutorul jgheaburilor şi elevatoarelor sau cu benzi de transport, spre silozurile de alimentare a uscătoriei.

Deoarece limitele de umiditate sînt de importanţă hotărîtoare în confecţionarea brichetelor de cărbuni bruni amorfi pămîntoşi, iar cărbunii vin cu

umiditate foarte mare (pînă la 62%), procesul de uscare trebuie dus cu grijă şi intră cu un coeficient foarte important în economia procedeului.

Uscarea cărbunelui se face folosind ca agent de uscare: aer cald, abur, gaze arse sau combinarea a cîte două.

Uscarea cu aer cald se sprijină pe principiul evaporării prin curenţi de aer, deci trebuie să se cunoască starea aerului la intrarea şi la ieşirea din uscător; ea se face numai prin contact direct.

Uscarea cu abur se face numai indirect. În general, cantitatea de abur consumată merge pînă la 1,5 ori cantitatea de apă de evacuat din cărbunii supuşi uscării.

Din combinarea uscării cu abur şi aer se poate obţine o economie de circa 20—25% din totalul cărbunilor folosiţi drept combustibil în procesul de uscare şi se poate aplica parţial direct şi parţial indirect.

Uscarea cu gaze arse trimise de la casa cazanelor sau prin gaze arse obţinute în acest scop prezintă pericol de explozii şi incendii, din care cauză a fost părăsită în parte. Acolo unde se mai aplică această metodă, se face în prealabil o desprăfuire a cărbunilor pentru a elimina cauzele exploziilor şi incendiilor.

Uscarea cu aer cald prezintă acelaşi pericol.

Metoda cea mai aplicată pentru tratamentul uscat al cărbunilor este deci uscarea cu abur; în acest scop, se foloseşte abur evacuat, sau chiar abur proaspăt.

Instalaţiile de uscare. Instalaţiile de uşcare sînt de diferite tipuri.

— Uscarea cu gaze arse. Uscarea cărbunilor cu gaze arse se face în tambururi rotative prevăzute cu aspiraţie. Ea trebuie considerată însă numai ca o preuscare şi este combinată cu uscarea prin abur.

În general, cantitatea de gaze arse colectată din uzină, în vederea alimentării uscătoriei, nu este suficientă sau nu are temperatură suficientă; de aceea, deseori se recurge şi la o completare cu gaze arse produse în mod special pentru împlinirea deficienţei. Dacă nu există gaze arse de evacuare, atunci se lucrează numai cu gaze arse proaspete, adică produse special în acest scop într-o instalaţie specială. În acest caz, temperatura gazelor fiind prea ridicată, ea se coboară prin adaos de gaze ce au mai fost folosite şi care ies chiar din uscător.

— Uscarea cu vapori. Se foloseşte pe cît posibil aburul evacuat de la turbine, pompe etc. Uscarea cu vapori se poate face: în uscătoare cu talere sau în uscătoare tubulare (Manualul inginerului chimist, vol.IV, „Uscarea").

La uscătorul cu talere, consumul de energie pentru un uscător, de construcţie mai mică, este de circa 5—6 CP; pentru un uscător mai mare, cu 32 talere de uscare şi un taler de vălţuire şi ciuruire, se ridică la circa 9—10 CP, în regim obişnuit.

Capacitatea de lucru a unei instalaţii mari, de construcţie normală, se ridică la circa 80—100 t cărbune uscat, în 24 ore, de la umiditate iniţială de 55%, la umiditate reziduală de 15%.

Pentru o suprafaţă totală de încălzire a unui uscător cu 32 talere, reprezentînd 525 m², corespund, la 1 m² suprafaţă de încălzire în 24 ore, circa 153—190 kg cărbune uscat, gata pentru brichetare. Uscătoarele tubulare cu abur fiind de construcţie mai simplă şi de investiţie mai redusă, tind să înlocuiască, în cele mai multe cazuri, uscătoarele cu talere.

Alimentarea la turaţia maximă — 6 rot/min — dă o cantitate de cărbune uscat de circa 4600 kg/h, la o umiditate reziduală de maximum 18%, dacă

granulaţia mai mare de 4 mm nu depăşeşte 21,5%. La o granulaţie mai mare, randamentul uscării scade. Pentru o umiditate reziduală de 14% în cărbune, la aceeaşi turaţie, se obţin 4300 kg/h, dacă granulaţia mai mare de 4 mm nu depăşeşte 15,5%.

Uscătoarele se instalează în serie, iar cărbunii uscaţi trebuie imediat evacuaţi, pentru răcire, înainte de brichetare sau, dacă este cazul, la o preparare ul-

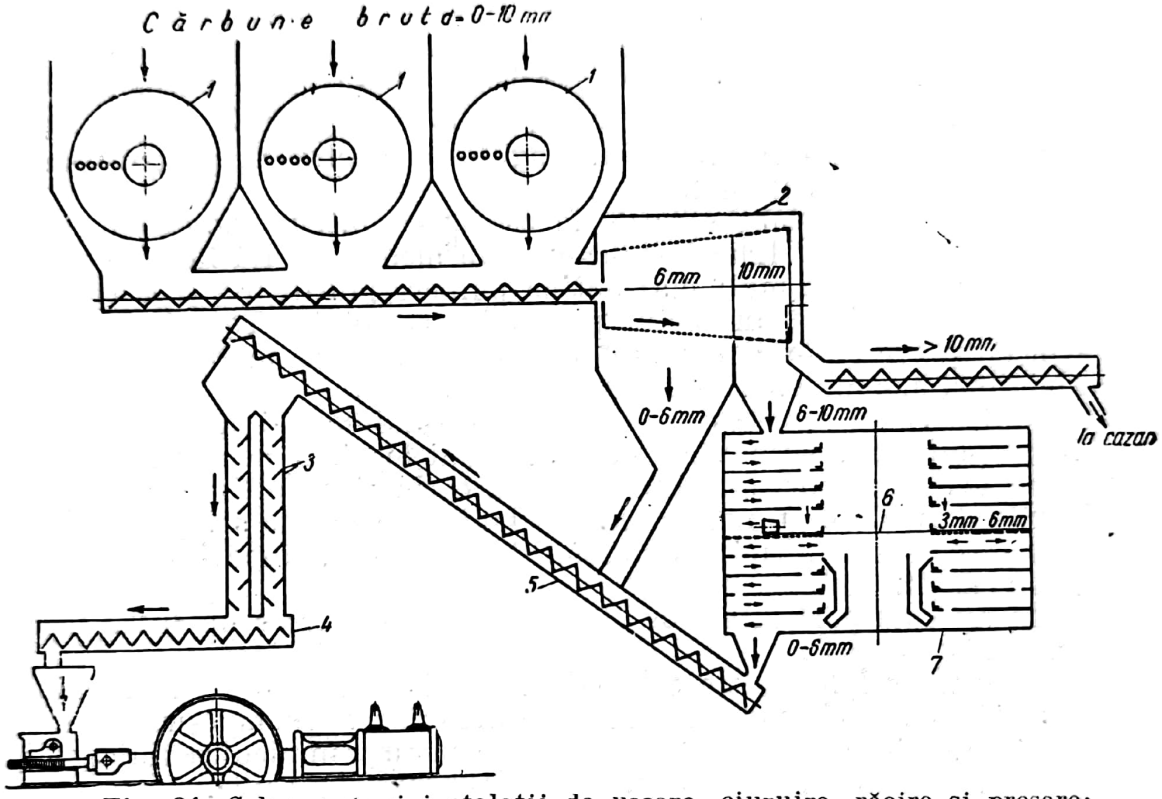


Fig. 24. Schema unei instalaţii de uscare, ciuruire, răcire şi presare:
1 — uscător cu ţevi; *2* — sită rotativă; *3* — răcitor cu jaluzele; *4* — presă de brichetare; *5* — transportor elicoidal; *6* — sită tambur; *7* — uscător cu talere.

terioară, eventual o desăvîrşire a uscării pentru a împlini condiţiile optime cerute de brichetare. Preparaţia ulterioară uscării se impune mai ales în cazul uscării în uscătoare tubulare, deoarece lipsa cilindrilor de sfărîmare ai sitelor face ca granulele de cărbuni să prezinte diferenţieri prea mari de mărime, ceea ce provoacă o uscare insuficientă a bobului mare şi o uscare prea înaintată a mărunţilor şi pulberilor. De aceea, uscarea în uscătoare tubulare trebuie să fie urmată de o instalaţie de măcinare şi ciuruire, care separînd granulele mai mari de 4 mm — eventual de 5mm sau 6 mm — să le trimită la valţuri, iar după măcinare, să le adauge mărunţilor, astfel încît în timpul transportului, pînă la brichetare, să se egalizeze umiditatea. În unele cazuri, datorită unei neuniformizări a umidităţii, se mai trece amestecul chiar la o uscare ulterioară.

În orice caz, uscarea trebuie să fie urmată de o răcire, atît pentru a se reduce temperatura cu care cărbunii ies de la uscare, cît şi pentru a se îndepărta suspensiile de pulbere din aerul umed de deasupra cărbunilor, datorită prafului. În fig. 24 se arată, schematic, o instalaţie de uscare cu uscător tubular, urmată de ciuruire, uscare ulterioară, răcire şi presare.

Transportul cărbunilor. Pentru transportul de la uscătoare pînă la răcitoare, apoi la presare, se folosesc mijloace cu ajutorul cărora se evită incendii şi explozii datorite prafului în suspensie.

Elevatoarele normale, deschise, sînt excluse; transportul se face în dispozitive închise, fie prevăzute cu transportoare elicoidale, fie cu transportoare pneumatice prevăzute cu aspiraţie, sau cu transportoare cu lanţ sau cu bandă.

Transportoarele elicoidale sînt aproape cele mai răspîndite pentru transportul cărbunilor de la uscătoare spre brichetare. Jgheaburile sînt prevăzute cu armătură de aspiraţie pentru evacuarea aerului şi sînt acoperite cu plăci de tablă plane sau de preferinţă boltite, astfel încît să închidă ermetic.

Viteza de transport a transportoarelor elicoidale este de obicei de 0,3 m/s, iar turaţia de circa 75 — 100 rot/min. Unghiul de înclinare, pentru transport la înălţime, este de maximum 23°.

Transportoarele cu lanţ se află de asemenea într-un jgheab închis, de secţiune pătrată. Volumul jgheaburilor este, în medie, de 1/4 faţă de celelalte transportoare şi provoacă mult mai puţină pulbere plutitoare, ceea ce face ca să fie folosite şi pentru transportul pulberilor colectate. Totuşi, prezintă şi oarecare inconveniente, între care cel mai de seamă stă în recondensarea în masa cărbunilor, a unei părţi oarecare din umiditatea din aerul de deasupra cărbunilor, ceea ce necesită o aspiraţie prealabilă mai accentuată a aerului conţinînd pulbere în suspensie, o ciuruire mai îngrijită pentru a separa grăunţele mai mari de 4 mm şi o alimentare cu cărbuni nu prea calzi.

Tipurile normale de transportoare cu lanţ au o lăţime a lanţului de circa 120—330 mm, care dau astfel circa 120 m³/h. Tipurile mai mari pot transporta pînă la 300 m³/h.

Pentru un transport zilnic de circa 900 t este necesar un lucru mecanic de aproximativ 5 CP.

Transportul pe bandă este cel mai economic şi mai uşor de manipulat, dă în schimb riscuri mari de incendiu. De aceea, la intrarea şi la ieşirea cărbunilor de pe bandă, trebuie să se prevadă aspiraţie, pentru a împiedica ridicarea prafului de cărbune şi a evita formarea de amestecuri explozive.

Transportul pneumatic asigură maximum de siguranţă în ceea ce priveşte incendiile şi exploziile; prin aspiraţia aerului, uscarea devine mai eficace fiind însoţită şi de răcire concomitentă, ceea ce exclude răcirea ulterioară. În schimb, cere investiţii mari şi întreţinere costisitoare şi consumă multă energie.

Răcirea cărbunilor. Răcirea cărbunilor urmează după uscare, deoarece cărbunii vin cu circa 60—75°C din uscătoare cu talere şi cu circa 85—90°C din uscătoare tubulare, iar la presare se cere o temperatură de circa 35—50°C. În timpul răcirii se mai egalizează umiditatea. De obicei, în instalaţiile cu uscătoare cu talere se montează şi răcitoare de acelaşi tip, tot cu talere; în instalaţiile cu uscătoare tubulare, răcirea cărbunilor se face în răcitoare cu jaluzele.

Răcitoarele cu talere au construcţie analogă cu aceea a uscătoarelor cu talere, iar răcirea se face prin circulaţia aerului ce pătrunde în răcitor, în locul aburului; 100 m² suprafaţă de răcire, în răcitorul cu talere, răcesc circa 80 t/zi cărbune uscat, la circa 30°C.

Răcitorul cu jaluzele este cel mai indicat pentru răcirea cărbunilor; el se construieşte de obicei în lungime de 3 m, cu 150 table de răcire, de circa 200 mm lăţime fiecare. Debitul ajunge, de obicei, la o cantitate de cărbune de circa 50 t/zi. Într-o instalaţie de brichetare cu o producţie de circa 60 × 10,5 t cărbune uscat pe zi sînt astfel suficiente 12 răcitoare.

Pentru un debit de circa 200 t/zi cărbune, uscat de la 55% umiditate la 15% umiditate reziduală, în brichetă, sînt necesare circa 2 000 m² suprafaţă

de încălzire tubulară; la răcirea cu talere se socotesc circa 0,12 m² suprafață de răcire pe talere pentru fiecare metru pătrat de suprafață de încălzire, reprezentînd circa 240 m² suprafață de răcire cu talere, pentru a răci cărbunele de de la 75 la 45°C.

3. *Presarea* (*brichetarea*). Importanța procentului de umiditate reziduală pentru a obține brichete rezistente din cărbuni bruni pămîntoși, fără liant, este, cum s-a arătat, hotărîtoare; umiditatea variază între 12 și 18% dar este limitată de procente caracteristice pentru fiecare fel de cărbune amorf pămîntos. Acest lucru s-a dovedit valabil, din cercetările noastre, și pentru ligniți.

Umiditatea determinată analitic, într-o probă medie luată din cărbune, reprezintă umiditatea medie a probei; această umiditate însă nu este repartizată uniform între granulele de mărime diferită.

Pentru a se presa la umiditatea optimă, au fost stabilite metode rapide de determinare, deosebite de metodele obișnuite — uscarea în etuvă la 105°C sau metoda cu xilen — care cer un timp prea lung pentru a se mai putea trage consecințele necesare în instalație.

Între metodele rapide se menționează:

— metoda care măsoară variația de capacitate ca măsură pentru comparea dielectrică a unui strat de cărbune așezat între două plăci electrice încărcate;

— metoda care măsoară cantitatea de apă dintr-o probă de cărbune prin evaporarea ei într-un vas încălzit electric;

— tratarea probei cu acid acetic și determinarea apei prin titrare cu o soluție de hidroxid de sodiu;

— măsurarea cantității de căldură ce se degajă la agitarea unei probe de cărbuni cu o cantitate determinată de acid sulfuric etc.

Metodele rapide trebuie să dea o determinare de umiditate în circa 5 min cu o precizie de ± 0,5%.

Cărbunele uscat, la umiditatea cerută, și răcit, intră în pîlnia de alimentare a presei și de aici, printr-un distribuitor, în presă, în care va căpăta forma de brichete.

Presa pentru brichetare, presa funie, este alcătuită din patru părți principale, ce alcătuiesc un singur agregat: pîlnia de umplere cu dozare, blocul presei cu anexele sale, dispozitivul de presare mobil și mașina de acționat.

În acest sistem de presare se deosebesc prese cu abur și prese electrice; prese cu un poanson sau prese simple și prese duble sau chiar multiple. În ultimul timp s-au mai introdus și prese cu cilindri de diverse tipuri pentru fabricarea brichetelor mici. În fig. 25 este reprezentată o presă simplă normală, cu abur și cu comandă cu supape, în ansamblul ei, în secțiune.

Pîlnia presei este construită din tablă de oțel, cilindrică la partea superioară, terminată printr-o pîlnie propriuzisă, care are diametrul mediu de 1—1,2 m, înălțimea de 3 m, cu o capacitate de circa 1 200 — 6 000 kg cărbune de brichetat. Partea inferioară a pîlniei se termină cu un dispozitiv de dozare - alimentare (fig. 26). Cărbunii măcinați, repartizați de dispozitivul de dozare- alimentare al presei, intră în blocul presei, într-o cutie îngustă, de unde cad pe o piesă de ghidare păsuită exact pe suprafața poansonului în mișcare de du-te-vino.

Blocul presei este de oțel și formează patul poansonului cît și lagărul pentru bolț, lagărul pentru șurubul de presiune și al melcului cu roata de fixare; el este ancorat cu postamentul presei. Printr-un dispozitiv special se trimite abur pentru încălzirea pîlniei și a matriței. Dacă încălzirea este prea mare se poate trimite, prin același dispozitiv, apă pentru răcire.

Scanned with OKEN Scanner

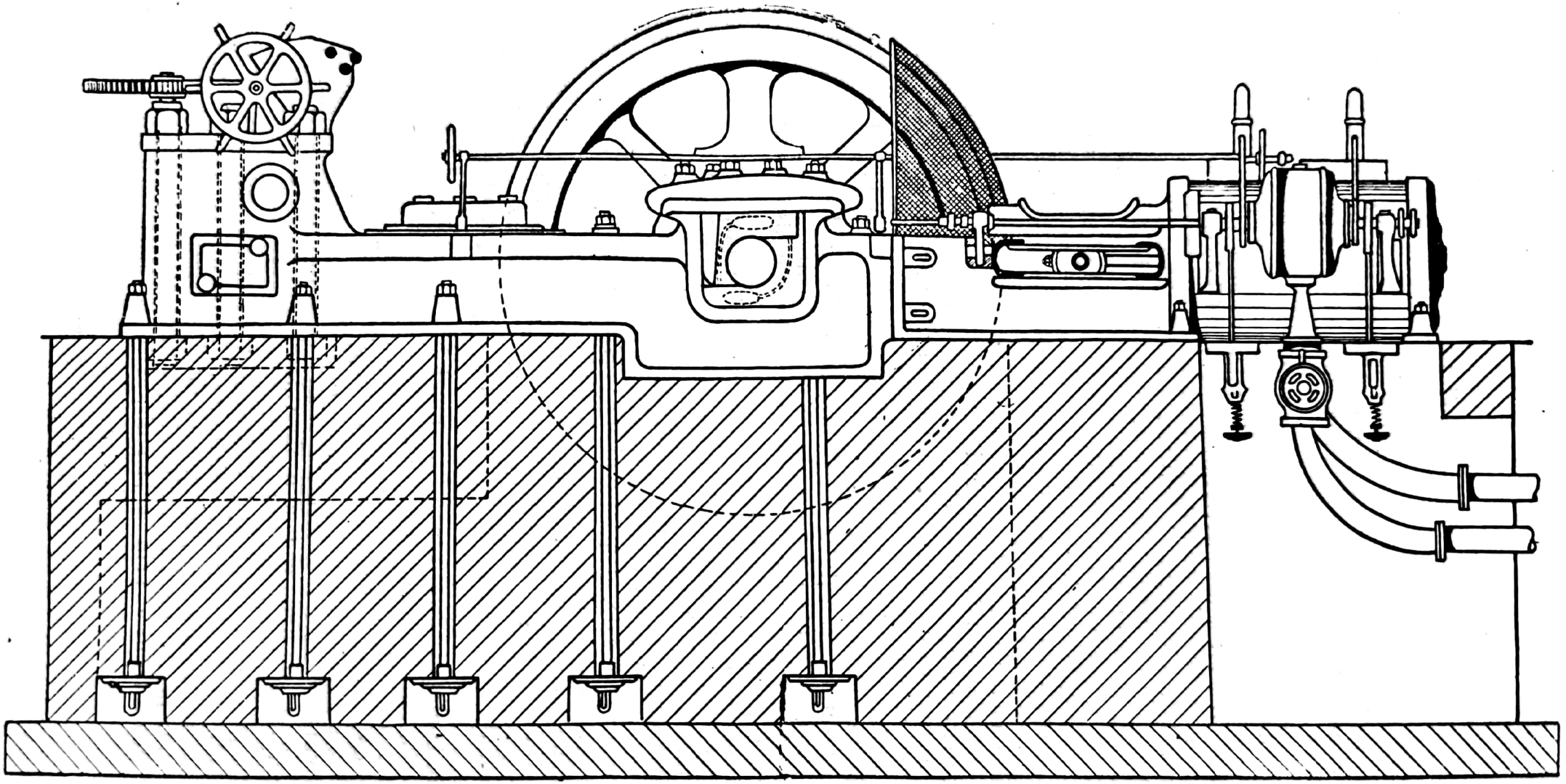


Fig. 25. Presă simplă normală, cu abur.

Scanned with OKEN Scanner

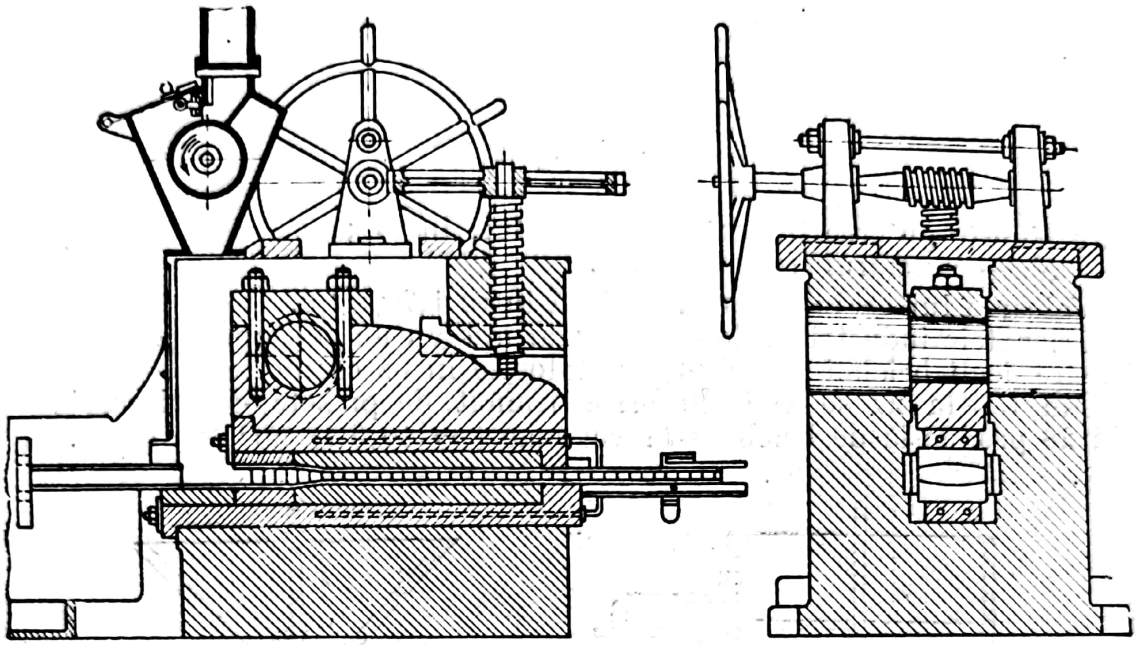


Fig. 26. Blocul presei şi alimentarea.

Dispozitivul de presare mobil este alcătuit din poanson, berbec şi tijă; poansonul se poate vedea în fig. 27.

Cursa poansonului este de 200 — 220 mm; numărul de curse este de circa 100 pe minut, pentru o ştanţă.

Productivitatea unei prese se află din relaţia:

$$G = \frac{S \cdot \delta \cdot \gamma \cdot N \cdot n \cdot 60}{1\,000}, \qquad (26)$$

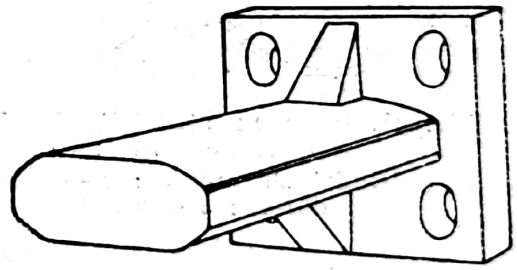


Fig. 27. Poanson de presare.

în care: G este productivitatea, în t/h;
S — suprafaţa de şoc a poansonului, în dm²;
n — numărul de curse pe minut;
N — numărul poansoanelor în lucru;
δ — grosimea brichetei, în dm;
γ — greutatea specifică a brichetei, în kgf/dm³,
sau, din relaţia:

$$G = \frac{60 \cdot n \cdot g}{100} = 0{,}06\ n \cdot g, \qquad (27)$$

în care g este greutatea brichetelor obţinute într-o cursă, în kg.

Consumul de forţă, N_l, pentru 1 t brichete, va fi:

$$N_l = \frac{1\,000\ C}{60} = 16{,}6\ C, \qquad (28)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care C este lucrul specific pentru 1 kg brichete; el se află din relația:

$$C = \frac{N_i}{N \cdot g \cdot n}, \qquad (29)$$

în care N_i este puterea indicată a motorului, în CP;
N — numărul poansoanelor.

Valoarea lui C, în general, variază între 1,7 și 2,6.

Brichetele industriale de format mai mic au un consum de lucru specific mai mare decît brichetele prismatice folosite în uz casnic.

Din tabela 27 se vede lucrul consumat de presele de abur, iar din tabela 28 producția de brichete în vagoane (= 10,5 t) cărbune uscat.

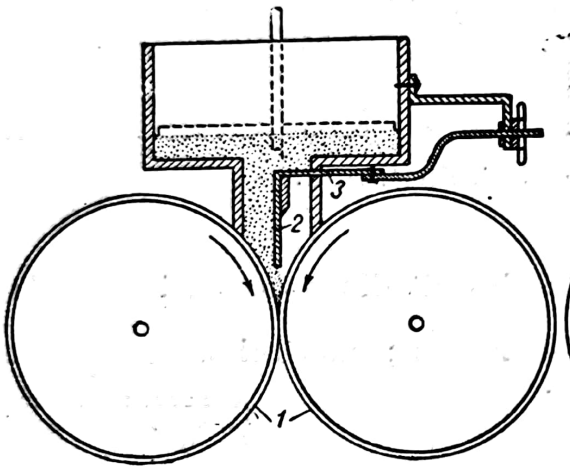


Fig. 28. Presă cu cilindrii simpli, cu lamă de dozare:
1 — cilindri de presare; *2* — lamă de dozare; *3* — șiber

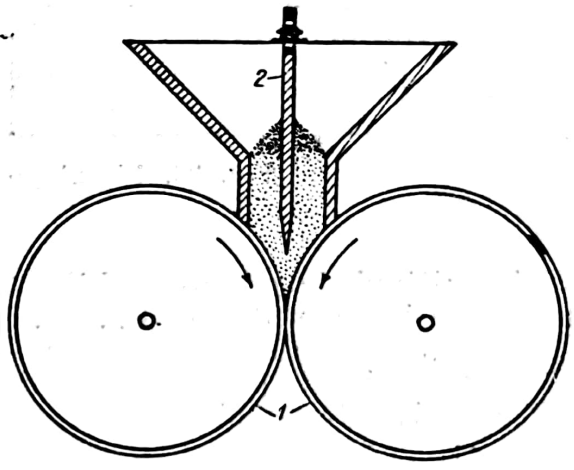


Fig. 29. Presă cu cilindri simpli, cu pană de dozare:
1 — cilindri de presare, *2* — pană

Alegerea metodei de presare cu abur sau electrică se face în legătură cu factorii locali care pot hotărî asupra uneia sau alteia din metode.

Presele funie prezintă timpi morți în drumul înapoi al poansonului; de aceea s-a trecut la presele cu cilindri de tipuri diferite și anume, presa cu cilindri simpli și presa cu cilindri inelari. Fig. 28 și 29 arată două prese cu cilindri simpli, una cu lamă de dozare, alta cu pană de dozare.

Presa cu cilindri inelari dă de asemenea o funie continuă de brichete, de formă prismatică, prin presiunea exercitată de o roată cu dinți pe un inel de oțel format din două piese fixate puternic, una de cealaltă, în interiorul căreia se află roata (v.Manualul inginerului chimist, vol. III, secțiunea „Presarea").

Presiunea exercitată ajunge pînă la 2 000 kgf/cm². Se pot presa cărbuni cu umiditate mai redusă (8 — 10%). În fig. 30 se arată ansamblul unei uzine de brichetare de cărbuni bruni amorfi, fără liant.

γ) **Proprietățile brichetelor de cărbuni bruni pămîntoși și utilizarea lor.** Brichetele de cărbuni bruni pămîntoși sînt folosite pentru încălzitul domestic și cel industrial.

Tabela 27. Consumul de forță la presele cu abur pentru brichetare

Formatul brichetei	Starea fizică a aburului la presă		Consumul de forță pe tona de brichete, în CP/t	Consumul de abur la presă, pe tona de brichete, în kg/t	Randament termodinamic η
	ata	°C			
1. Salon, 7″	9,9 2,4	191	30	800	0,56
2. Salon, 7″	9,7 2,1	210	33	770	0,48
3. Chifle din patru părți, 10″	9,8 2,1	200	28	600	0,53
4. Cubice, 10″	12,0 2,3	245	30	410	0,73
5. Salon, 2 × 7″	15,2 2,8	307	24	400	0,52
6. Cubice, 8″	19,0 1,75	290	35	380	0,62

Tabela 28. Productivitatea preselor de brichetat (vagonul = 10,5t), la 40 mm grosime de brichetă și 63 mm înălțimea ștanței, după scăderea rezervei de presă de 10%, pentru brichete format salon, cubice și industriale

Turația, în rot/min	Vagoane în 21,6 ore de lucru						
	6″	7″	8″	10″	12″	14″	2× 10″
70	3,78	4,41	4,73	5,80	7,25	8,82	11,34
75	4,05	4,73	5,06	6,21	7,76	9,45	12,15
80	4,32	5,04	5,40	6,62	8,28	10,08	12,96
85	4,59	5,36	5,74	7,04	8,80	10,71	13,77
90	4,86	5,67	6,08	7,45	9,32	11,34	14,58
95	5,13	5,99	6,41	7,87	9,83	11,97	15,39
100	5,4	6,3	6,75	8,28	10,35	12,60	16,2
105	5,67	6,62	7,09	8,69	10,87	13,23	17,01
110	5,94	6,93	7,43	9,11	11,39	13,86	17,82
115	6,21	7,25	7,76	9,52	11,90	14,49	18,63
120	6,48	7,56	8,10	9,94	12,42	15,12	19,44
125	6,75	7,88	8,44	10,35	12,94	15,75	20,25
130	7,02	8,19	8,78	10,76	13,46	16,38	21,06

Mărimea lor este standardizată; tipul adoptat pentru încălzitul domestic are dimensiunile 180 × 60 × 45 mm şi greutatea de 500 g; pentru industrii se folosesc brichete fie de aceeaşi mărime şi formă, sau brichete

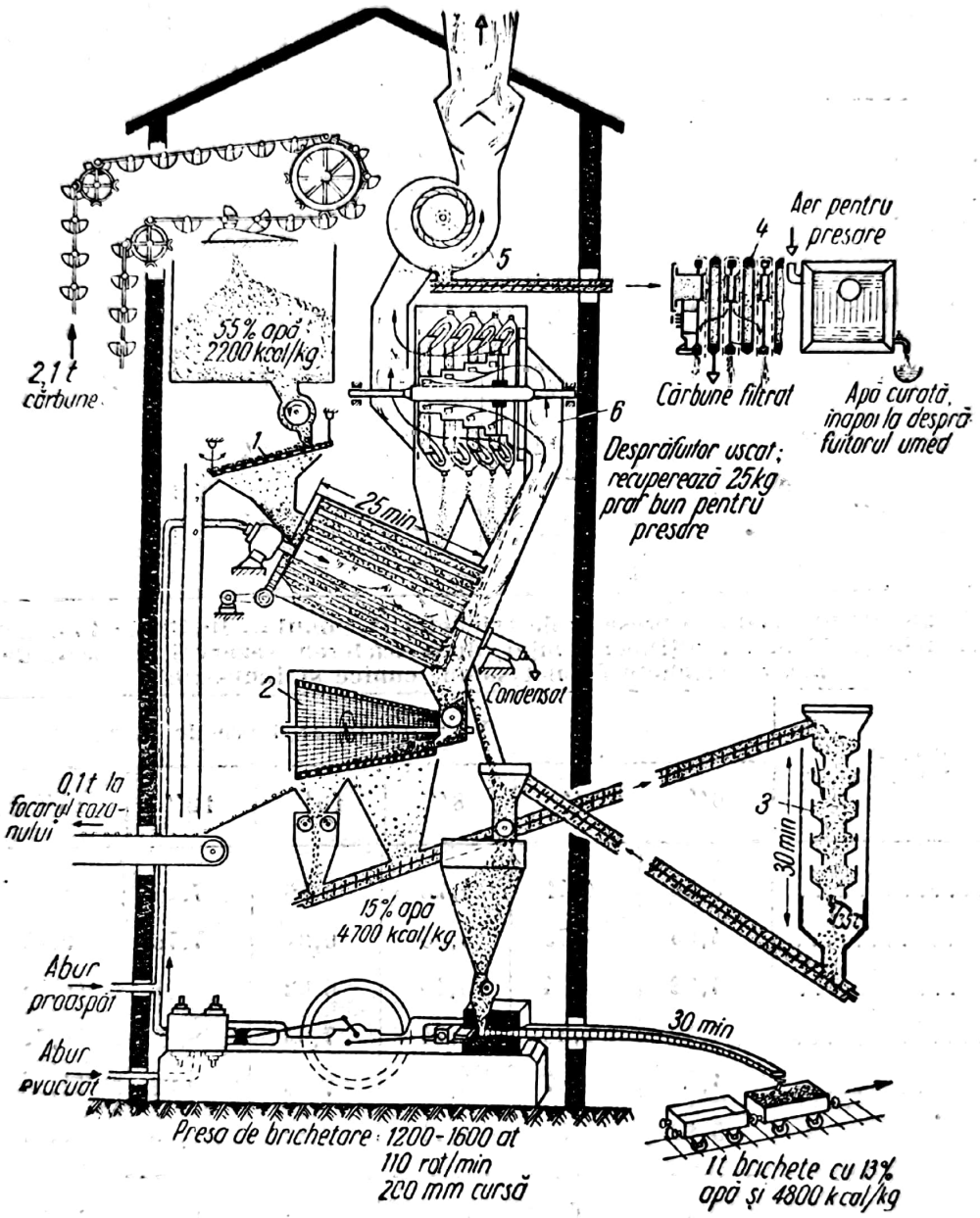


Fig. 30. Ansamblul unei uzine de brichetare de cărbuni bruni amorfi, fără liant:
1 — sită vibratoare; *2* — sită rotativă; *3* — răcitor, *4* — filtru-presă; *5* — desprăfuitor umed; *6* — desprăfuitor uscat.

îngustate la mijloc formînd semibrichete de greutate 240 — 360 g, fie ovoide sau cuburi.

Greutatea lor specifică este de 1,1—1,3; ele sînt lucioase la suprafaţă şi au rezistenţa la rupere, prin îndoire, de 12—15 kgf/cm², iar la compresiune de 100—200 kgf/cm² pentru un piston de 3 cm diametru.

Caracteristicile chimico-tehnice ale brichetelor de cărbuni bruni pămîntoşi sînt, în medie, următoarele: 52—56% C, 3,5—4,5% H_2, 17—25% ($O_2 + N_2$), 0,1—1,0% S, 4—10% cenuşă, 10,5—18% H_2O şi o putere calorifică de 4500—5 600 kcal/kg.

c) Brichetarea cu liant

Pentru a forma bucăţi din mărunţii ce cad la exploatarea cărbunilor, alţii decît cărbunii bruni amorfi pămîntoşi, este necesar un liant.

Din numărul de lianţi propuşi pentru brichetarea cărbunilor, cel mai răspîndit este smoala, fie de gudron, fie de petrol, pentru că, pe lîngă proprietăţile sale de legare a mărunţilor de cărbuni, diminuează procentul de cenuşă din cărbune, măreşte puterea calorifică a brichetelor, dă brichetelor rezistenţă la intemperii, măreşte rezistenţa brichetelor la stocare, nu diminuează rezistenţa brichetelor în foc, are un preţ de cost mic etc.

Capacitatea de legare diferă la diferitele smoale. Din studiile efectuate în laboratorul Institutului minier „I. V. Stalin", s-au obţinut echivalenţii lianţilor destinaţi confecţionării brichetelor de cărbuni, arătaţi în tabela 29. Din aceste date reiese că cei mai buni lianţi sînt melasa, smoala de leşie bisulfitică şi aceea din gudron de huilă.

Tabela 29. Echivalenţii lianţilor pentru brichetarea cărbunilor

Liant	Echivalent
Smoală din gudron de huilă	1
Melasă neagră	0,5
Smoală din leşii bisulfitice	0,6
Smoală din gudron de lignit	1,2
Smoală din ţiţei	1,2
Gudron acid din prelucrarea ţiţeiului	3,6

În principiu se amestecă mărunţii de cărbune cu smoală, la o temperatură de circa 20—30°C deasupra punctului de topire al smoalei, se malaxează mixtura pentru a dispersa smoala în întreaga masă de cărbune şi a asigura omogenizarea, apoi se presează la presiuni ce variază între 80 şi 300 kgf/cm^2. Bricheta formată se răceşte pe banda de transport şi în stivă; prin încălzirea smoalei se produce o consolidare a întregii brichete.

Smoala are de obicei, ca punct de înmuiere, 60—70°SK, pentru brichetele confecţionate iarna, şi 80—90° SK, pentru cele confecţionate în timpul verii.

Punctul de înmuiere al smoalei determină în mare măsură coeziunea brichetei la variaţiile de temperatură din stivă sau în timpul transportului. Dacă punctul de topire al smoalei este prea coborît, la temperaturile ridicate, din timpul verii, bricheta îşi va pierde din consistenţă şi, sub presiunea

coloanei de stivuire, brichetele de la partea inferioară se vor dezagrega şi prin manipulare se vor fărîmiţa. De asemenea, există şi o limită superioară a punctului de înmuiere al smoalei, limită ce nu poate fi depăşită, pentru că, în fabricarea smoalelor cu punct de înmuiere ridicat, creşte procentul de cărbune liber, şi anume cu atît mai mult cu cît se urmăreşte o smoală cu punct de topire mai ridicat, ceea ce diminuează puterea de închegare a materialului pînă la a-l face inapt ca liant.

Smoala de petrol avînd o curbă de înmuiere mult mai accentuată decît cea de gudron de cărbune, tehnica brichetării va trebui să ţină seama că măcinarea smoalei, indicată adeseori şi folosită în prepararea smoalei, nu se poate aplica decît smoalelor de gudron, iar pentru cele de petrol numai în timpul iernii; mixturi de praf de smoală şi mărunţi de cărbune nu sînt valabile, în general, decît pentru brichetarea cu smoală de gudron; pentru smoală de petrol, numai iarna sau la utilizare de smoală cu punct de înmuiere foarte ridicat.

Brichetarea cu smoală nu a putut fi aplicată pînă recent ligniţilor xiloizi, deoarece brichetele obţinute, deşi îndeplineau toate celelalte condiţii impuse brichetelor de acest tip, se dezagregau în foc, devenind astfel inutilizabile. În ultimul timp s-a reuşit să se aplice, la noi, brichetarea cu liant şi ligniţilor xiloizi, obţinîndu-se brichete de bună calitate.

Cărbunii supuşi brichetării sînt de obicei mărunţi de 0—10 mm sau anumite sorturi din această categorie; se brichetează, în general, sortul 0—6 mm.

Umiditatea trebuie să fie cît mai redusă, deoarece o umiditate ridicată cere un consum mai mare de liant. Un procent prea mare de cenuşă măreşte de asemenea consumul de smoală.

Controlul smoalei se face atît în ceea ce priveşte punctul său de înmuiere, cît şi carbonul liber din smoală. Cantitatea de smoală folosită variază în general între 5 şi 13%, fiind mai mică pentru cărbunii naturali şi maximă pentru mărunţii de cocs şi semicocs.

În tabela 30 se indică normele prevăzute de literatura sovietică pentru smoale de brichetare.

Tabela 30. Norme prescrise pentru smoală de gudron de huilă, destinată confecţionării brichetelor

Caracteristici	Norme
Temperatura de înmuiere, în °C	60—75
Reziduu de cocsificare, în %	45
Conţinut de cenuşă, maximum, în %	0,5
Carbon liber, maximum, în %	25—30
Solubilul în piridină sau anilină, minimum, în % . . .	70—75

Tehnica brichetării cărbunilor cu smoală. În tehnica brichetării folosind smoala ca liant, se disting următoarele operaţii succesive:

— prepararea smoalei;

— prepararea cărbunilor;
— amestecul smoalei cu cărbuni şi malaxarea amestecului;
— brichetarea prin presare;
— transportul şi stivuirea.

1. *Prepararea smoalei.* Smoala este adusă la uzină sub formă de turte, mai arareori în ambalaj. Depozitarea trebuie să se facă pe cît posibil la răcoare, spre a se evita înmuierea. Turtele de smoală trebuie sfărîmate în bucăţi mai mici de 60 mm, operaţie ce se face în majoritatea cazurilor în dezintegratoare.

În unele uzine se macină uneori, concomitent, în aceeaşi moară, cărbunii şi smoala, ceea ce prezintă avantajul unei reduceri de investiţii; măcinarea separată prezintă însă superioritatea siguranţei în fabricare, avînd în vedere că moara alimentează întreaga uzină de fabricare a brichetelor şi pot apare diferenţieri în calitatea smoalei sau chiar a cărbunilor. Dacă smoala este tare, se mai poate fărîmiţa şi cu ajutorul unui colergang.

Smoala, fărîmiţată în spărgător şi apoi în dezintegrator, este trimisă în pîlnia de smoală, în fundul căreia se află distribuitorul, şi de aci în jgheabul cu melcul de amestec în care vin şi cărbunii măcinaţi, sau într-un dezintegrator unde se produce o nouă sfărîmare în amestec cu cărbunii.

Pentru smoala moale, adăugarea sa la cărbune se face după topire prealabilă. Ea este apoi scursă printr-o pîlnie de distribuţie, într-un tambur rotativ de amestec în care vin şi cărbunii, sau, topită, se trimite prin pulverizare în masa de cărbuni, sub formă de ploaie fină, în tamburul de amestec.

2. *Pregătirea cărbunilor.* Cărbunii mărunţi, de 0—6 mm se trimit, după o prealabilă uscare, direct în jgheabul în care vine şi smoala, proporţiile stabilindu-se prin dispozitivul de dozare. Dacă mărimea granulelor este mai mare, cărbunii se macină la mărimea necesară şi se sortează.

Consistenţa brichetelor este mai bună dacă cărbunii sînt alcătuiţi din toată gama (0—6 mm) decît dacă s-ar lucra numai cu granule de aceeaşi mărime.

Dacă umiditatea cărbunilor este prea ridicată şi prin scurgere, în silozul de scurgere şi pe cupele cu găuri de la elevatoare, nu se poate ajunge la minimum de umiditate, instalaţia trebuie prevăzută şi cu uscătoare pentru cărbuni, analoge celor arătate la uscarea cărbunilor bruni pămîntoşi. Umiditatea maximă nu trebuie să depăşească 6%.

3. *Amestecarea smoalei cu cărbuni şi malaxarea amestecului.* Din jgheabul de amestec, prevăzut cu melc de amestec şi de transportat, amestecul de cărbuni-smoală intră într-un malaxor.

Uneori dispozitivul este mic, format dintr-o instalaţie încălzită de obicei cu abur supraîncălzit la 350°C, în care se face şi amestecarea şi malaxarea, alteori dintr-o instalaţie formată din două părţi: prima , în care se face încălzirea şi amestecarea prealabilă, şi a doua, în care se face malaxarea propriu-zisă. În unele uzine se supune uscării amestecul cărbuni-smoală şi se trece ulterior la malaxare.

Malaxorul încălzit cu abur, aşezat lîngă presă sau cuplat cu presa, este format dintr-un cilindru vertical de tablă cu un arbore interior, pe care se află braţe de amestecare cu raclete. Melcul de alimentare se află la partea superioară pentru scurgerea regulată a amestecului, iar la partea inferioară, lateral, se află deschiderea de evacuare cu masa de dozare. În mantaua cilindrului se află orificiile de admisie a aburului şi conducta de evacuare.

La ieşire din malaxor, amestecul are 80—90°C şi este trimis direct la presă.

Cilindrul malaxorului (fig. 31) se construieşte din tablă de fier; are, de obicei, diametrul de 1—1,2 m şi înălţimea de 2—3 m. Un arbore vertical

Scanned with OKEN Scanner

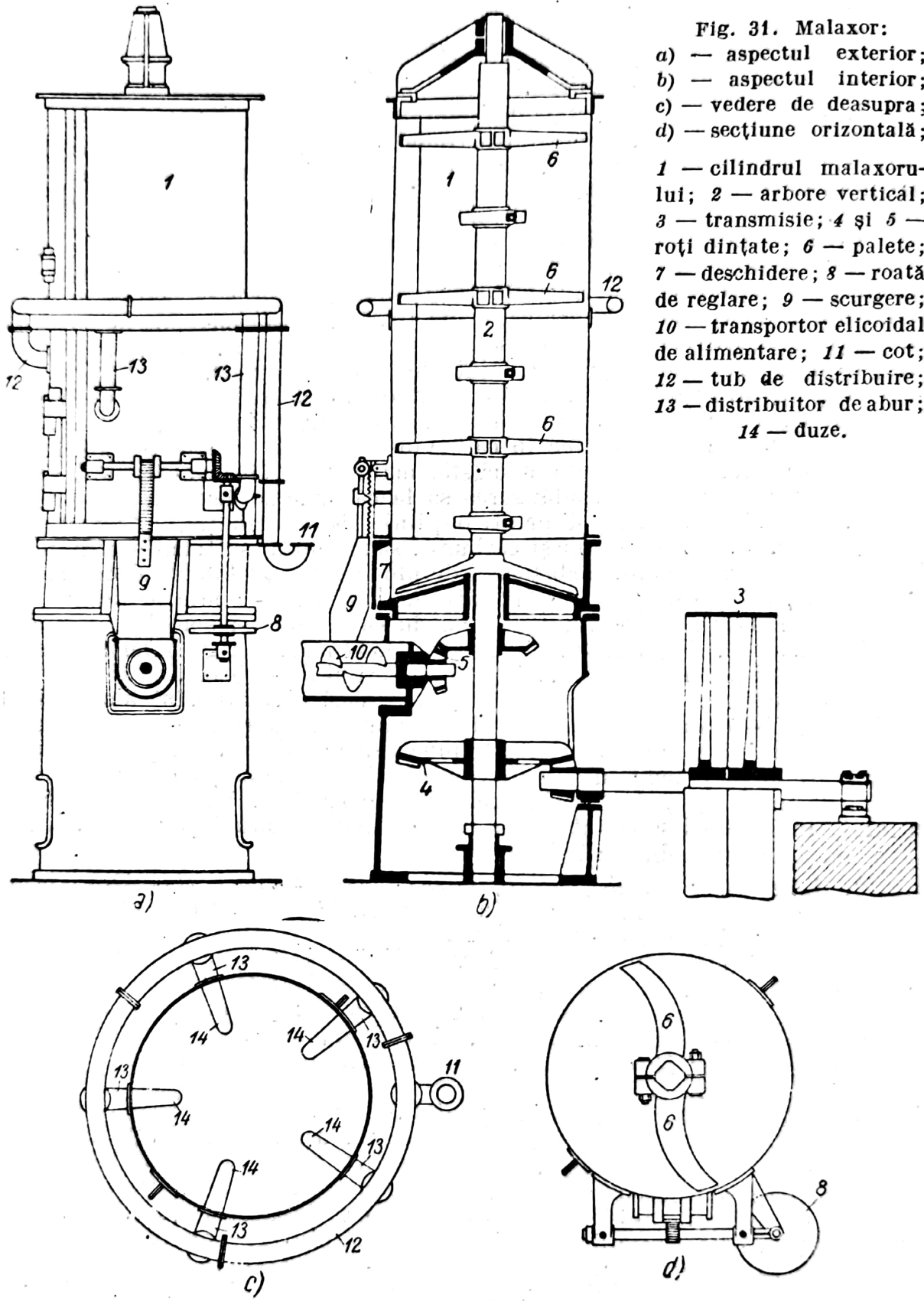


Fig. 31. Malaxor:
a) — aspectul exterior;
b) — aspectul interior;
c) — vedere de deasupra;
d) — secțiune orizontală;
1 — cilindrul malaxorului; *2* — arbore vertical; *3* — transmisie; *4* și *5* — roți dințate; *6* — palete; *7* — deschidere; *8* — roată de reglare; *9* — scurgere; *10* — transportor elicoidal de alimentare; *11* — cot; *12* — tub de distribuire; *13* — distribuitor de abur; *14* — duze.

Scanned with OKEN Scanner

este acţionat de o transmisie prin roţi dinţate. Şarja este malaxată şi împinsă de palete printr-o deschizătură cu roată de reglare, într-un transportor elicoidal de alimentare, care o duce la presă. Vaporii supraîncălziţi intră în distribuitoare de abur şi de aici în 2—4 duze. Un malaxor cu aceste dimensiuni poate pregăti 12—15 t/h material. Turaţia axului este 3 rot/min. La malaxorul cu tambur, pentru injectare de smoală topită (fig. 32), smoala lichidă din rezervor curge într-un cazan încălzit, pentru ca smoala să fie fluidă, la circa 160°C. Printr-un dispozitiv de scurgere, filtrare şi dozare ajunge apoi la o pompă care o injectează într-un tambur, în stare de pulbere lichidă. Aici se face amestecul cu cărbuni pentru brichetat.

4. *Brichetarea — presare.* Presele de brichetare cu liant se împart în trei clase, după felul cum se face presarea: 1) cu presare pe o singură parte; 2) cu presare pe ambele părţi (dublă presare) şi 3) cu acţiune tangenţială. Pentru brichetele cubice şi prismatice, cele mai multe instalaţii lucrează prin dubla presare; brichetarea ovoidală foloseşte prese cu cilindri. Pentru brichetele prismatice, presa cu masă rotativă (fig. 33) a găsit

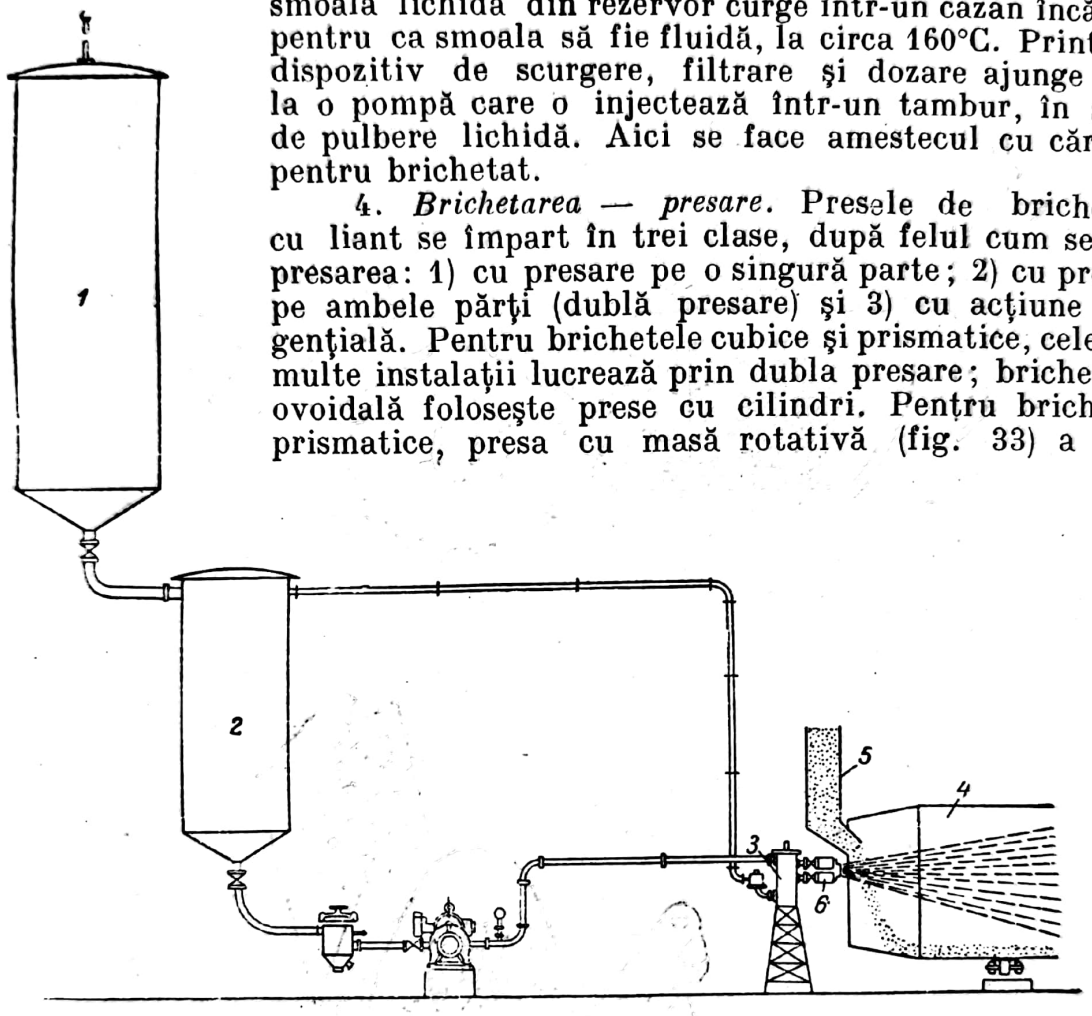


Fig. 32. Malaxor cu tambur de amestecare:
1 — rezervor; *2* — cazan; *3* — pompa de injectare; *4* — tambur; *5* — rezervor de cărbuni.

o largă aplicare. Matriţele sînt din bronz sau chiar din oţel, avînd secţiunea identică cu aceea a brichetelor, cu laturile ceva mai mari. Amestecul este trimis, prin dispozitive de distribuire, în matriţe aşezate circular pe o masă rotativă, orizontală; brichetele presate sînt evacuate cu ajutorul unui sistem care lucrează alternativ cu pistonul de presare. Presiunea folosită este de minimum 200 kgf/cm².

Presele tangenţiale sînt fie de tipul preselor-funie, în care fiecare brichetă este formată prin apăsarea pe bricheta anterioară, fie prese cu cilindri, în care materialul este presat prin apăsarea a doi cilindri prevăzuţi cu alveole, producînd astfel brichetele ovoide (fig. 34).

Presele cu masă rotativă orizontală dau brichete de 1—10 kg greutate; ele sînt construite pentru o producţie pînă la 20 t/h. Presele cu valţuri pentru

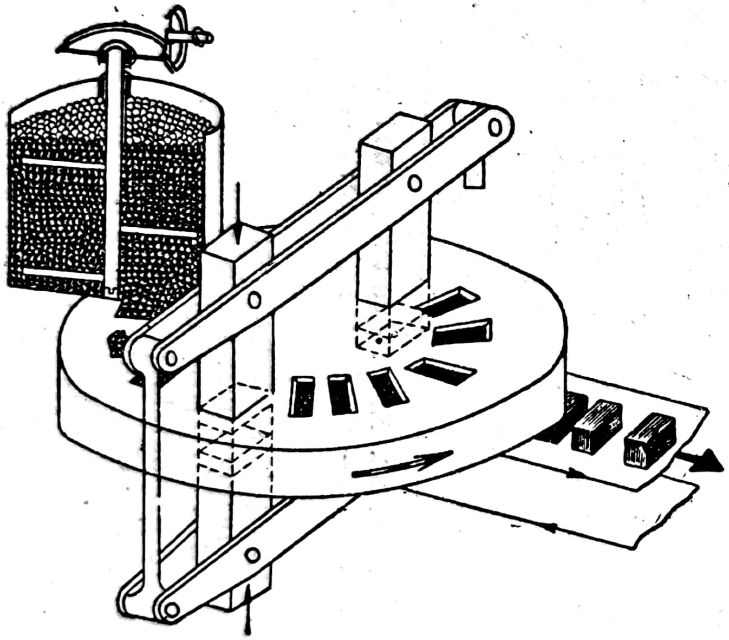


Fig. 33. Masă rotativă cu matriţe.

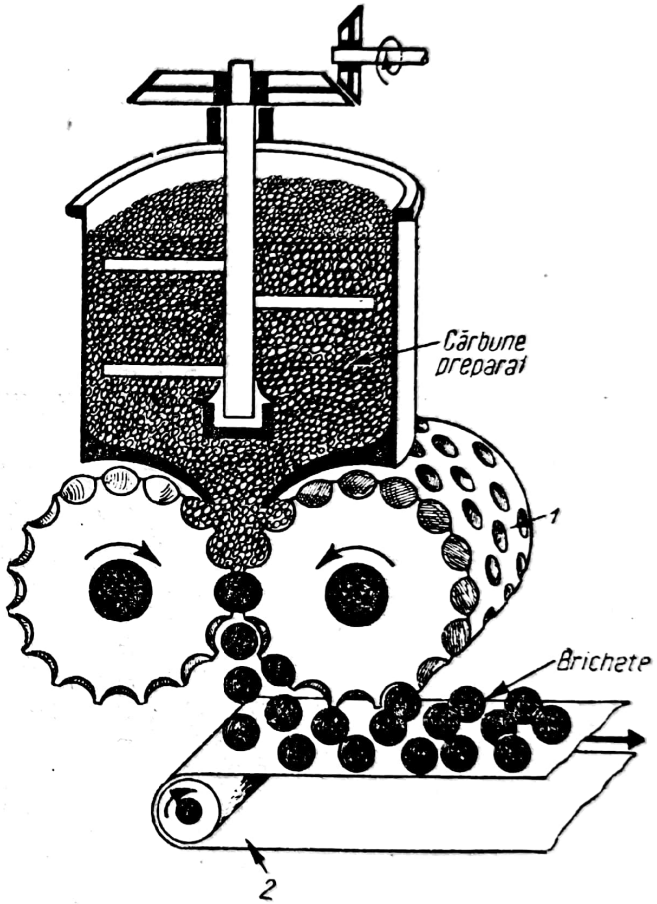


Fig. 34. Presă tangenţială pentru brichete ovoide:
1 — cilindru; *2*— bandă rulantă.

Scanned with OKEN Scanner

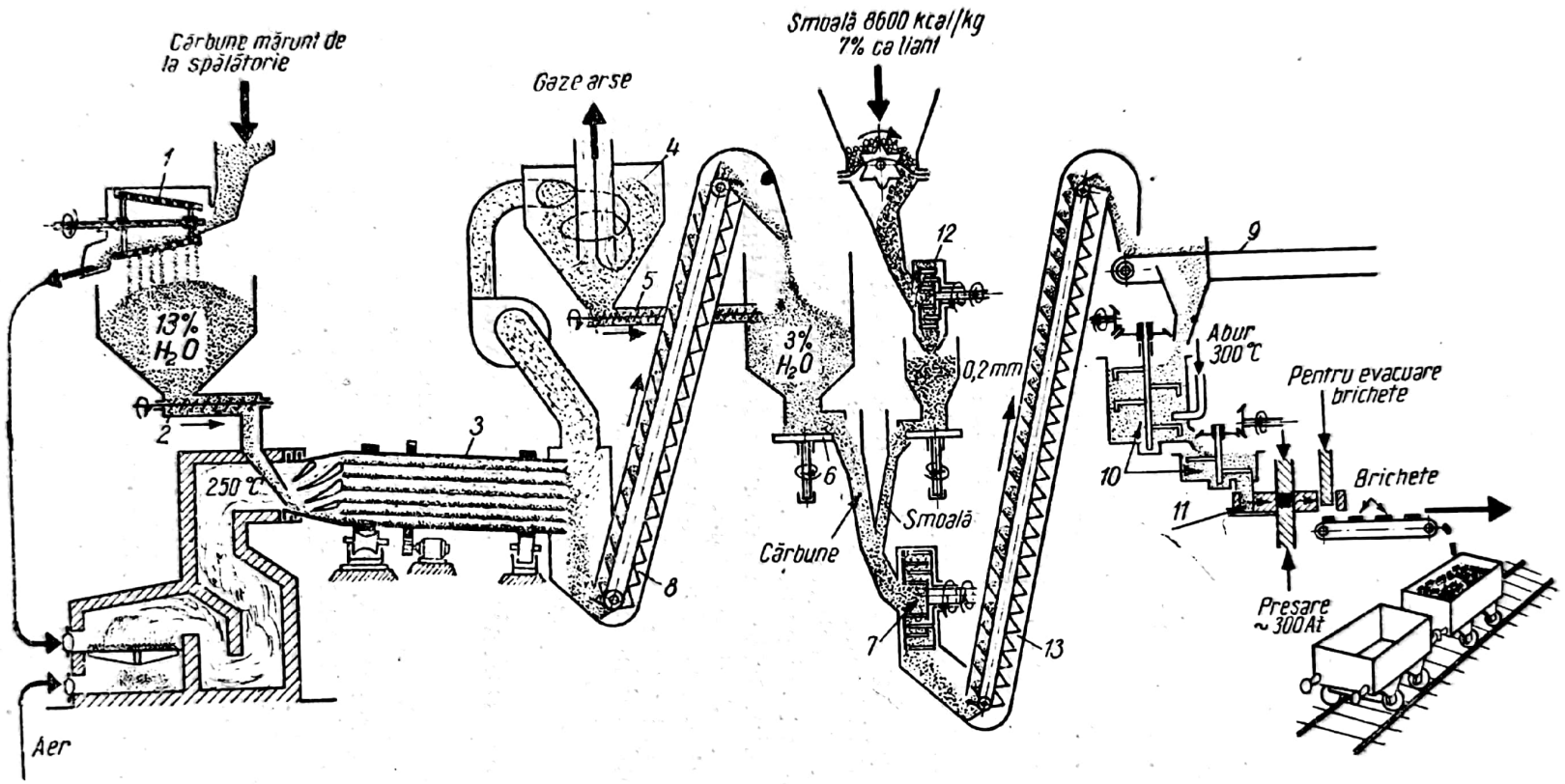


Fig. 35. Schema de ansamblu a unei uzine de fabricat brichete de cărbuni cu smoală:
1 — sită rotativă; *2,5* — transportoare elicoidale; *3* — uscător rotativ (lungimea de 10 m, diametrul 1,7 m, turaţia 5 rot/min); *4* — desprăfuitor; *6* — masă de dozare; *7,12* — dezintegratoare *8.13* — elevatoare cu cupe; *9* — bandă de distribuţie; *10* — malaxor; *11* — formă de umplere.

ovoide dau brichete în greutate de 30—150 g. Caracteristicile preselor cu masă rotativă sînt redate în tabela 31.

Tabela 31. Caracteristicile preselor cu masa rotativă orizontală, pentru brichete prismatice, cu smoală drept liant

Caracteristici	Tipuri de presă						
	I		II	III		IV	
Greutatea unei brichete, în kg	1	1—1,25	3—1,5	5—2,5	6	9—3	10—5
Numărul de brichete (după numărul de matriţe), bucăţi	1	2	1—2	1—2	1	1—3	1—2
Productivitatea presei, în t/h	2	4,5—5	5,5—5	8,5—9	10,5—11	13,5—14,5	15—16
Puterea necesară, în CP	8—10	15—20		20—25		30—35	
Greutatea presei, în t	8,5	12	—	19	—	38	—

Mecanismele pentru sortare sînt puse în mişcare cu motoare electrice, celelalte sînt mişcate cu două maşini cu abur montate în încăpere, sub coloanele silozurilor şi sub instalaţia de amestecare. Maşina cu abur, pentru brichetare, are diametrul cilindrului de 450 mm, cursa pistonului de 900 mm, turaţia de 105 rot/min, puterea de circa 280 CP. Alimentarea cu abur se face din instalaţia generală de cazane.

5. *Transportul şi stivuirea.* Din presă, brichetele cad pe o bandă de transport cu ochiuri, pe care, în timpul transportului, ele se răcesc.

Schema de ansamblu al unei uzine de brichetare cu smoală se vede în fig. 35.

SEMICARBONIZAREA CĂRBUNILOR

a) Generalităţi

Semicarbonizarea sau semicocsificarea reprezintă procesul de degazare pirogenetică a cărbunilor, pînă la 500 — 600°C. Această operaţie mai este cunoscută şi sub denumirea de *distilare la temperatura joasă*. Uneori, semicarbonizării i se mai spune şi *distilare primară*, deoarece s-a presupus că produsele de degazare la temperatura joasă s-ar degaja, în forma iniţială, fără pirogenări ulterioare.

Produsele rezultate din semicarbonizare sînt:

— *semicocsul*, adică reziduul solid rezultat din operaţie, numit şi *cocs de temperatură joasă*;

— *gudronul de temperatură joasă*, denumit şi *gudron primar*, sau *gudron de semicarbonizare* sau *gudron de semicocsificare*;

— *gazele de temperatură joasă*, numite şi *gaze de semicarbonizare* sau *gaze de semicocsificare*.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă operaţia se referă la cărbunii tineri, turbe, ligniţi şi cărbuni bruni, operaţia de semicarbonizare se consideră terminată la circa 500°C, adică imediat după eliminarea gudroanelor formate. Semicocsul din cărbunii tineri iese pulverulent şi trebuie prelucrat pentru a fi valorificat. Semicocsul fiind derivatul care prezintă procentul cel mai ridicat, de valorificarea sa se leagă însăşi aplicarea economică a procesului.

Dacă operaţia se aplică la cărbunii din specia huilelor, evacuarea cît mai nealterată a gudroanelor fiind legată, în economia procedeului, şi de o valorificare a semicocsului, se împinge semicarbonizarea pînă la 600°C, temperatura de cimentare a semicocsului; se obţine astfel un reziduu solid,compact, în bucăţi, ce poate fi direct valorificat, fără ca semicocsul să mai aibă nevoie de brichetare ulterioară.

În ţările lipsite de ţiţei — semicarbonizarea trebuind să valorifice toate produsele rezultate pentru viabilitatea economică a procesului — poate avea ca scop principal producerea derivatelor lichide — gudroanele — în vederea fabricării unor substituenţi ai derivatelor de ţiţei, în alte ţări se urmăreşte sau înnobilarea cărbunilor, prin producerea fie a unui cărbune de calitate superioară din cărbuni de calitate inferioară, fie producerea unui combustibil care să nu producă fum, sau un material care să servească ca degresant al huilelor de gaz destinate fabricării de cocs siderurgic. Dacă operaţia se aplică huilelor cocsificabile, semicocsul obţinut, fiind uşor reactiv, păstrează o temperatură de aprindere destul de joasă, 400 — 500° C; el se obţine în bucăţi, ceea ce îl face foarte indicat pentru încălzitul casnic,întrucît devine un combustibil care arde fără fum datorită îndepărtării gudroanelor prin semicarbonizare. Semicocsul devine astfel un bun substituent al antracitului şi cocsului, faţă de care are avantajul că se aprinde uşor în focarele pentru uzul casnic. De asemenea, mărunţii de huilă de gaz, care uneori reprezintă cantităţi mari la exploatare sînt valorificaţi pe această cale. În ceea ce priveşte cărbunii tineri, semicocsul fiind pulverulent, el poate fi brichetat prin adăugarea unui liant şi transformat astfel într-un combustibil ameliorat, cu însuşiri superioare cărbunelui din care a provenit.

Semicarbonizarea mai urmăreşte şi producerea unui semicocs cu anumite însuşiri care să fie folosit ca degresant prin adaus la huilele cu multe materii volatile, în vederea fabricării cocsului metalurgic. Prin adaosuri de semicocs din cărbuni necocsificabili, la huilele cocsificabile, dar cu multe materii volatile, se corectează deficienţele cocsului şi se poate obţine un cocs de calitate.

Semicarbonizarea mai deschide şi perspectiva de a se produce un cocs metalurgic din cărbuni necocsificabili, sau insuficient cocsificabili, deci măreşte baza de materii prime întrucît extinde speciile de cărbuni utilizabile în producerea cocsului pentru siderurgie, după cum este şi o importantă sursă de fenoli.

b) Procesul de pirogenare

Cantitatea şi constituţia chimică a produselor de pirogenare depinde de:

1) specia de cărbuni, consecinţă a materialului genetic: sapropelic, humic, sapropelo-humic, humo-sapropelic;

2) vîrsta cărbunilor: turbă, lignit, cărbune brun, huilă;

3) condiţiile de tratament termic: temperatură, alură şi durată de pirogenare, încălzire directă sau indirectă şi presiune.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă materialul genetic este sapropelic, cărbunii vor fi foarte bogaţi în substanţă bituminoasă. Un cărbune trebuie considerat ca un material humic avînd în masa sa o dispersie de material bituminos. Este evident că în produsele volatile de semicarbonizare, substanţa sapropelică va da produse asemănătoare derivatelor de ţiţei, deci hidrocarburi, iar substanţa humică, mai ales compuşi fenolici.

Cu cît cărbunele va fi mai bogat în substanţă bituminoasă,cu atît valoarea sa va fi mai mare, pentru cantitatea şi calitatea produselor lichide pe care le va da la semicarbonizare, deoarece gudroanele vor fi foarte bogate în hidrocarburi. Cantitatea de produse de semicarbonizare ce se obţine din cărbune piropisit, din cărbune brun folosit astăzi pentru semicarbonizare şi cărbune brun pentru foc, se vede în tabela 32.

Tabela 32. Produse de semicarbonizare obţinute din cărbuni bruni amorfi cu conţinut variabil de bitumine

Specia de cărbuni	Gudron, în %	Apă, în %	Gaze, în %	Semicocs, în %
Cărbune brun amorf pentru foc . .	18,43	4,61	26,66	50,30
Cărbune brun pentru distilare . . .	38,86	3,80	22,69	34,64
Cărbune piropisit	68,27	3,79	14,74	13,20

Prezenţa predominantă a substanţei bituminoase se manifestă printr-un procentaj mare de hidrogen în constituţia elementară a cărbunelui (v. tabela 33), deci cu cît un cărbune va fi mai bogat în hidrogen,cu atît va da mai mult gudron la semicarbonizare.

Tabela 33. Variaţia procentului de hidrogen legată de specia de cărbune brun, raportată la masa combustibilă

Specia de cărbuni	C %	H_2 %	$O_2 + N_2$ %	S %
Cărbuni bruni pentru ars	65,87	5,51	27,03	1,59
Cărbuni bruni pentru ars	68,19	7,04	24,26	0,51
Cărbuni bruni pentru semicarbonizare	70,38	8,27	20,83	0,53
Cărbune piropisit.	77,07	12,60	10,28	0,10

Astăzi, pentru semicarbonizare se folosesc în general cărbunii existenţi care dau numai 6—12% gudron; se caută să se mărească procentul de gudroane prin condiţiile de tratament termic şi aparatură. Pentru a mări randamentul în gudron, semicarbonizarea trebuie dusă astfel, încît să împiedice orice alterare pirogenetică a lor.

Scanned with OKEN Scanner

În toate cazurile de pirogenare se obţine: semicocs, gudroane, gaze, benzine de gaze şi apă.

În unele ţări, cum este ţara noastră, semicarbonizarea a urmărit o înnobilare a combustibilului solid şi a avut deci în vedere în special semicocsul.

Tabela 34. Randamentul şi caracteristica produselor de pirogenare uscată a huilelor (cifre medii)

Caracteristica randamentului	Regim de temperatură	
	500—550°C (semicarbonizare)	950—1 100°C (cocsificare)
Randamentul în reziduu solid, semicocs sau cocs, în procente faţă de greutatea cărbunelui	70—80	65—70
Conţinutul în materii volatile, în procente faţă de greutatea cărbunelui	8—12	0,5—1
Randamentul în gaz:		
a) în procente de greutate faţă de greutatea cărbunelui	6—8	12—15
b) în m^3 N/t cărbune	60—80	300—350
Greutatea specifică a gazului	0,8—0,9	0,4—0,5
Putere calorifică, în kcal/m^3N	6 000—8 000	3 500—4 500
Randamentul în gudroane, în procente faţă de greutatea cărbunelui	10—12	2,5—3,5
Greutatea specifică a gudronului	0,9—1,0	1,1—1,2
Fracţiunea de distilare între 0 şi 170°C, în procente faţă de greutatea gudronului	8—12 (benzine)	2—3 (ulei uşor)
fracţiunea 70—230°C	12—15 (white spirit)	10—12 (ulei mediu)
fracţiunea 230—270°C	15—25 (petrol lampant)	8—15 (ulei greu)
fracţiunea 270—300°C	5—8 (uleiuri)	15—20 (ulei de antracen)
Reziduu (peste 300°C) smoală, în procente faţă de greutatea gudronului	35—40	50—60
Randamentul în amoniac, în procente faţă de greutatea cărbunelui	urme	0,1—0,35
Fracţiuni uşoare în gaze, în procente faţă de greutatea cărbunelui	0,3—0,5 (gazolină)	1—1,2 (benzen brut)
Greutatea specifică a fracţiunii uşoare	0,75	0,98

Gudronul distilă din cărbuni, în general, începînd de la 350 — 400° C pînă la 420 — 470°C. Dacă la evacuarea gudroanelor de la semicarbonizare se produce o pirogenare, atunci gudronul capătă caracteristicile celui de cocsificare. În tabela 34 se dau randamentele procentuale comparative de reziduu

solid, gudroane şi gaze din acelaşi cărbune, carbonizat la temperatură joasă şi temperatură înaltă.

Compoziţia gazelor la acelaşi cărbune este şi ea diferită la temperatură joasă faţă de temperatura înaltă, datorită pirogenării (v. tabela 35).

Tabela 35. Compoziţia gazelor rezultate la pirogenarea unei huile

Compoziţia gazelor	Semicarbonizarea la 580°C	Cocsificarea la 950°C
CO_2, în %	4,5	2,0
C_nH_m, în %	3,2	2,3
O_2, în %	0,0	0,5
CO, în %	5,9	5,5
H_2, în %	26,7	60,4
CH_4 + omologi, în %	53,9	24,1
N_2, în %	5,8	5,2
Densitate (aer = 1)	0,558	0,346
Puterea calorifică superioară, în kcal/m³N	7 572	4 780
Puterea calorifică inferioară, în kcal/m³N	6 864	4 255

α) **Semicocsul.** Semicocsul fiind cantitatea cea mare dintre derivate, este produsul de a cărui valorificare depinde rentabilitatea semicarbonizării. Cantitatea de semicocs produsă creşte cu vîrsta cărbunilor.

Tabela 36. Randamentele de semicarbonizare la cîteva tipuri de cărbuni romîneşti

Proba	Tipul	Analiza imediată			Semicarbonizare în retortă de aluminiu, la 500°C			
		umiditatea, în %	cenuşa, în %	masă combustibilă, în %	semicocs, în %	gudron, în %,	gaz, în l/100 g	apă în %.
Pralea (Bacău)	cărbune brun amorf	43,99	14,45	41,56	34—38	3,5—3,8	7,7—8,0	50,1—50,2
Jidava Peşcăreasa	lignit	19,15	10,90	69,95	50—55	6,5—7	8,8—9,5	27,0
Comăneşti Vermeşti	cărbune brun smolos	12,03	14,04	73,93	63,1—64	5,8—6	8,0—8,5	22,0
Lupeni	huilă de gaz	2,82	27,75	69,43	77,9—78,4	8,3—8,4	4,5—5,0	8,42—8,45

Cantitatea de semicocs mai depinde de durata încălzirii şi a temperaturii finale de semicarbonizare, care hotărăsc asupra procentului de materii volatile a semicocsului.

În tabela 36 se indică randamentele semicarbonizării, obţinute în studiile noastre, la cîteva tipuri de cărbuni romîneşti de vîrste diferite.

Semicocsul din ligniţi, deci neaglutinanţi, are aspect de mangal, este pulverulent, poros, păstrînd neschimbat scheletul iniţial. Rezistenţa mecanică a semicocsului de huilă este mult mai redusă faţă de aceea a cocsului din acelaşi cărbune.

Semicocsurile sînt uşor inflamabile, foarte reactive. În tabela 37 se indică temperaturile de aprindere la cărbuni, semicocsuri şi cocsuri.

Tabela 37. Temperaturi de aprindere pentru cărbuni, semicocsuri şi cocsuri

Cărbunele	Temperatura de aprindere în °C,	Cărbunele	Temperatura de aprindere, în °C
Turbă uscată	200—250	Semicocs de lignit . . .	200—400
Lignit	150—250	Semicocs de huilă . . .	350—500
Huilă	300—600	Cocs de gaz	450—600
Antracit	500—600	Cocs metalurgic	600—700
Mangal	180—300		

Semicocsurile fiind poroase, au greutate volumetrică mică (circa 500 kg/m³). Ele au procente de materii volatile destul de ridicate (8 — 20%) în raport cu cocsul de înaltă temperatură al aceluiaşi cărbune, în care procentul de materii volatile variază între 0,5 şi 1,5%.

Puterea calorifică a semicocsului din cărbunii tineri este mai mare decît aceea corespunzătoare cărbunilor din care provin, deoarece cărbunii tineri au conţinut mai mare de oxigen. Prezenţa oxigenului provoacă reacţii exoterme în timpul semicarbonizării, care apar, în general, de la un conţinut de oxigen mai mare de 12% în cărbune; la 17% oxigen nu are loc nici degajare nici absorbţie de căldură; apoi, căldura degajată creşte cu procentul de oxigen, astfel încît la 40% oxigen în combustibil — cazul lemnului — ajunge pînă la 280 kcal/kg. Reacţiile exoterme se desfăşoară între 300 şi 500° C; de aceea, o dată amorsată, carbonizarea se continuă de la sine la cărbunii tineri şi mai ales, la lemnele supuse mangalizării. Dimpotrivă, puterea calorifică a semicocsului de huile nu poate fi mai mare decît aceea a cărbunelui din care a provenit.

În tabela 38 se dau puterile calorifice ale cîtorva cărbuni romîneşti, comparate cu acelea ale semicocsurilor corespunzătoare.

Semicocsul este foarte higroscopic datorită porozităţii sale. Umiditatea sa poate proveni de la stingere sau din absorbţie în stivă. În aer liber, umiditatea sa poate ajunge la 70%. Fiind foarte autoinflamabil, se recomandă ca la depozitarea sa să aibă o umiditate de circa 30%.

β) **Gudronul de semicarbonizare.** Gudronul obţinut provine din substanţa bituminoasă şi substanţa humică.

Scanned with OKEN Scanner

1. *Substanța bituminoasă.* Materialul sapropelic formează bituminele complexului. Se convine a se numi bitumine ceea ce se extrage din cărbuni prin dizolvanți organici, definiție dată de Stadnikov. Extracția, spre a fi cît mai completă, se face la cald, și pentru a împiedica dezagregări în timpul

Tabela 38. Date chimico-tehnice ale cîtorva probe de cărbuni romînești și ale semicocsurilor

Cărbune	Rezultate raportate la cărbuni și semicocs					Rezultate raportate la masa combustibilă		
	apă, în %	cenușă, în %	materii volatile în%	cărbune fix, în %	puterea calorifică inferioară în kcal/kg	materii volatile în %	cărbune fix, în %	puterea calorifică superioară, în kcal/kg
Lignit Jidava-Pescăreasa	19,5	10,90	31,53	38,42	4 114,5	45,08	54,92	5 882,1
Semicocs Jidava-Pescăreasa	—	19,86	11,44	68,70	5 994,3	14,27	85,72	6 962,8
Cărbune brun-amorf Pralea	43,90	14,15	23,79	17,77	2 001,26	57,25	42,75	4 815,3
Semicocs Pralea	—	27,05	12,84	60,11	4 322,0	17,61	82,39	5 924,6
Cărbune brun-lucios Comănești	12,03	14,04	33,32	40,61	5 007,75	45,75	54,25	6 773,5
Semicocs Comănești	—	17,66	10,92	71,42	5 628,30	13,26	86,73	6 835,4
Huilă de gaz Lupeni	2,87	27,75	39,04	66,79	5 455,13	43,78	56,22	7 858,4
Semicocs Lupeni	—	38,79	7,14	54,07	4 665,7	11,66	88,33	7 606,1

extracției se utilizează dizolvanți cu puncte de fierbere joasă: benzină, benzen, eter, alcool etc. Extracții încercate cu dizolvanți ca: piridina, chinoleina, tetralina etc. dau produse de descompunere sau se dezagregă, dizolvanții formînd adeseori complecși coloidali cu cărbunii.

Pentru ca întregul complex din cărbuni, numit „bitumen", să fie extras, ar trebui să se utilizeze cît mai mulți dizolvanți, întrucît fiecare dizolvant se comportă, parțial, selectiv; așa, de exemplu, benzina extrage ușor hidrocarburile, dar mai puțin complecșii ceroși, rășinoși sau chiar acizii grași; alcoolul dizolvă numai parțial hidrocarburile, în special pe acelea cu puncte

de fierbere joase, dar dizolvă răşinile; nu extrage însă cerurile. În schimb atacă parţial substanţa humică. De aceea, extracţia bituminelor din cărbuni se face cel mai bine cu un amestec de alcool-benzen, atît pentru randamentul maxim de extract cît şi pentru neutralizarea acţiunii alcoolului asupra substanţei humice, în prezenţa benzenului. În tabelele 39 şi 40 se arată diferenţa de randament a bitumului extras cu dizolvanţi diferiţi (după Stadnikov).

Tabela 39. Extract din cărbune cu diferiţi dizolvanţi, în %

Cărbunele	Dizolvantul		
	Benzină	Benzen	Alcool-benzen
Turbă Sphagnum	5,26	10,98	16,36
Cărbuni bruni bogaţi în bitumen	6,71	13,17	19,59

Tabela 40. Diferenţe de proprietăţi ale extractului din acelaşi fel de cărbune, cu dizolvanţi diferiţi

Dizolvant utilizat la extracţie	Punctul de topire, în °C	Indicele de aciditate	Indicele de eter	Indicele de saponificare	Solubilitatea în eter, în %
Benzină	70,0 77,0	18,4 18,4	26,6 23,8	45,0 42,2	22,8 18,2
Benzen	82,0 82,0	20,1 22,9	33,6 28,0	53,7 50,9	13,0 10,3
Alcool-benzen	85,0 89,0	16,8 28,0	44,6 42,0	61,4 70,0	14,3 14,3

Extracţia la 50 at şi temperatura de 250—270°C dă un produs diferit de cel obţinut la prima extracţie. Pentru orientare s-a denumit „bitumen A“ extractul la presiune ordinară şi „bitumen B“ extractul la presiunea de 50 at. Dacă, însă, după prima extracţie, adică după eliminarea lui „A“, se tratează reziduul cu HCl 10%, la fierbere, şi după spălare şi uscare se reia extracţia la presiunea ordinară, se mai obţine o cantitate de bitumen pe care Stadnikov o numeşte „bitumen C“.

Tabela 41 arată cîteva cifre asupra acestor trei tipuri de bitumine din aceleaşi probe de cărbuni, de exemplu din lentila Ceremkov, care în straturile superioare este cărbune brun, iar în cele inferioare este huilă, dintr-un cărbune boghead, dintr-o turbă şi dintr-un cărbune vitritic (după Stadnikov).

Din cele expuse se deduce: 1) fiecare dizolvent extrage cu selectivitate relativă anumiţi componenţi din cărbuni şi 2) că procedee diferite de extracţie furnizează bitumine cu proprietăţi diferite şi în cantităţi diferite.

În bituminele extrase din cărbunii bruni, prin fracţionare cu eter, se găsesc materii apropiate de ceruri şi răşini şi derivînd din ele. Dintr-un cărbune brun se obţine ceara de montana.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 41. Extract din cărbune de specii diferite, în %

Bitumenul	Lentila Ceremkov					Cărbune Boghead				Turbă Sphagnum	Lentila Boldirevsky strat superior, Kuzneț	Cărbune vitritic raionul Lenin, Kuzneț
	cărbune brun strat 1	cărbune brun strat 5	cărbune brun strat 7	huilă strat 10	huilă strat 13	șistos	stratificat	compact	stratificat			
Bitumen „A“	6,8	6,1	8,2	8,4	8,1	3,5	8,3	5,7	3,7	18,2	0,43	0,62
Bitumen „B“	—	urme	—	—	0,8	1,0	2,6	2,5	2,1	—	2,47	3,8
Bitumen „C“	6,0	3,1	1,8	1,6	1,5	2,7	2,4	0,7	4,4	5,5	1,65	7,8

În afară de unii componenți, în genere, evacuarea distilativă a substanței bituminoase din cărbuni nu se poate face fără dezagregarea ei. Oricît s-ar menaja operația de distilare la presiunea obișnuită, ceara de montana va da uleiuri grele, parafină solidă, gaze și un cocs; în nici un caz nu se obțin compuși aromatici. Dacă este mult impurificat de rășini atunci gudronul va avea hidrocarburi hidroaromatice, care la cel mai mic început de pirogenare se dehidrogenează și trec în aromatice. Mai departe, descompunerea substanței bituminoase, în timpul pirogenării, se face în două faze: întîi, o depolimerizare cu formare de acizi grași nesaturați, apoi acizii grași se descompun în hidrocarburi, cetone, acid carbonic, oxid de carbon și apă. Rezultă că, în distilare primară, din substanța sapropelică se formează, în gudron, hidrocarburi saturate și olefinice; de asemenea, se formează mici cantități de gaze, pirogenarea secundară fiind redusă — produse numai cu început de descompunere și deci puține fracțiuni care să distile la temperaturi joase, puține produse de dezagregare și, pentru că evacuarea distilatelor se face la o temperatură cît mai apropiată de temperatura lor de formare, se găsesc și substanțe ceroase, mai ales în cărbunii mai tineri.

Îndată ce produsele de primă distilare suferă un proces de pirogenare secundară, datorită unei evacuări prea tîrzii, și deci o întîrziere a lor la temperaturi superioare celor de formație, procentul de gaz începe să crească și, mai ales se îmbogățește în hidrogen. Hidrocarburile saturate liniare, în contact cu pereții foarte calzi ai retortei sau cu cocsul cu temperatură mult mai ridicată ca aceea de formație a gudroanelor, se scindează de la periferie către centru, degajînd CH_4 și C_2H_6 etc., sau se gazeifică cu totul pînă la hidrogen, încît, în timp ce un lanț de hidrocarbură liniară, evacuată imediat ce se formează, nu suferă nici o schimbare, imediat ce începe să fie supus supraîncălzirii, dar la supraîncălziri mici, se scindează mai aproape de centru. De aceea, gudroanele de temperatură joasă au fracțiuni cu punct scăzut de fierbere, în cantități mici. Prin pirogenare, hidrocarburile liniare pierd grupele metil sau etil de la capete; cînd încetează condițiile de pirogenare rămîne un nucleu nesaturat; însă, dacă se continuă pirogenarea, resturile nesaturate pot fi polimerizate, sau, dacă nu sînt evacuate, pot fi transformate în gaze, care, la rîndul lor, se pot descompune pînă la carbon și hidrogen.

Hidrocarburile olefinice dau de asemenea hidrocarburi nesaturate cu număr mai mic de atomi de carbon, care, la rîndul lor, se pot polimeriza sau se pot descompune în carbon liber și hidrogen.

Scanned with OKEN Scanner

Naftenele suferă întîi o îndepărtare a catenelor laterale — care vor suferi transformările hidrocarburilor parafinice, sau ale celor olefinice — apoi, prin dehidrogenare, trec în hidrocarburi aromatice. Acestea, la temperaturi pînă la 750—800°C, trec în genere complet nealterate; la temperaturi mai mari pot fi dezagregate pînă la benzen, toluen, xilen şi mesitilen.

2. *Substanţa humică.* Substanţa humică este predominantă în cărbunii humici ce se semicarbonizează; caracterul gudroanelor se va resimţi în acest sens. După cum se ştie, substanţa humică este de origine ligno-celulozică. Nucleul ligninei fiind aromatic, şi deci rezistent la pirogenare, va persista şi în gudroanele ce au suferit pirogenarea. Astfel, atît în gudroanele de distilare primară cît şi în cele de distilare secundară, adică rezultate din pirogenarea celor primare, se găsesc compuşi cu nucleu aromatic. Prezenţa marilor cantităţi de crezoli, în gudroanele de temperatură joasă, se datoreşte substanţelor humice, ele însele derivate din substanţa lemnoasă a plantelor, ceea ce explică analogia, din acest punct de vedere, cu gudronul de lemn, care este bogat în compuşi oxigenaţi cu nucleu aromatic. Cum însă cantitatea de oxigen scade cu vîrsta cărbunilor, rezultă că în gudroanele cărbunilor mai tineri, compuşii oxigenaţi vor fi în cantitate mai mare ca în acelea ale cărbunilor mai în vîrstă.

La pirogenare, omologii fenolilor se vor comporta în nucleu ca nucleu aromatic, iar în catene laterale, ca hidrocarburi liniare.

Contribuţia substanţei humice şi a aceleia bituminoase, la procentele de gudron, reiese din tabelele 42 şi 43.

Tabela 42. Produse de pirogenare la cărbunii tineri, înainte şi după extracţia bitumenului

		Gudron, în %	Apă în %	Semicocs, în %	Gaze şi pierderi în %
Turbă	Neextrasă	18,9	17,5	46,6	17,0
	Extrasă	9,2	19,3	51,1	20,4
	Bitumen „A"	62,0	12,3	13,4	12,3
Cărbune brun pămîntos	Neextras	25,7	11,3	42,5	20,5
	Extras	19,0	9,3	47,3	24,4
	Ceară montana brută	76,7	4,3	9,3	9,7

Tabela 43. Produse de pirogenare a componenţilor din cărbune

	Cărbunele iniţial	Răşină	Ceruri	Bitumen „B"	Acizi humici + reziduu cărbunos
Gudron, în %	23,0	77,0	78,0	66,0	7,0
Apă, în %	9,0	0,0	3,0	4,0	9,0
Cocs, în %	49,0	8,0	9,0	20,0	60,0
Gaz şi pierderi în % . . .	19,0	15,0	10,0	10,0	24,0

Scanned with OKEN Scanner

Variaţia comparativă procentuală a cocsului, gudroanelor şi gazelor în raport cu temperatura se vede în fig. 36.

Curba gudronului are un maxim între 500 şi 600°C şi apoi scade, din cauza pirogenării gudronului, cu creşterea de temperatură. Curba gazelor creşte atît din cauza împingerii degazării spre un cocs degazat, cît şi a gazelor rezultate

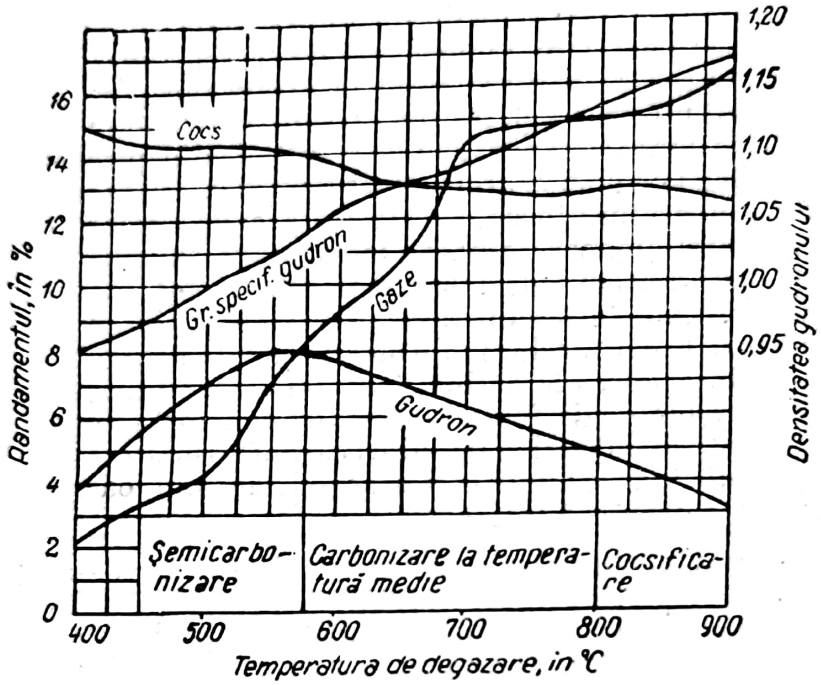


Fig. 36. Variaţia randamentelor în produse obţinute în raport cu temperatura, în procesul de carbonizare, şi curba greutăţii specifice a gudronului.

din pirogenarea gudronului; curba cocsului merge descrescînd, cum este şi firesc, conţinutul de materii volatile, scade necontenit pînă la degazare totală.

La circa 560°C, curbele gudronului şi gazului se întretaie, tocmai la temperatura la care există maximum de gudron şi care marchează zona plafon a temperaturilor joase. În sfîrşit, curba greutăţilor specifice a gudronului merge crescînd; gudronul devine aromatic.

Variaţia procentuală a fracţiunilor de gudron în funcţie de temperatură este dată în fig. 37. Se remarcă creşterea continuă a smoalei în raport cu temperatura şi scăderea, mai ales, a fracţiunilor cu puncte de fierbere mai mici.

γ) **Gazele de semicarbonizare.** Compoziţia şi cantitatea gazelor de la carbonizarea cărbunilor fosili este tot o consecinţă a raportului sapropelo-humic, după cum vor fi şi consecinţe ale vîrstei cărbunilor. În realitate, gazele de semicarbonizare sînt alcătuite din gaze ocluse în masa cărbunilor şi gaze de descompunere a substanţei organice şi anorganice din cărbune. Gazele ocluse se găsesc în cantităţi atît de mici încît existenţa lor nu influenţează nici compoziţia, nici cantitatea gazelor de semicarbonizare. De asemenea, gazele rezultate din descompunerea termică a substanţelor anorganice care formează cenuşa din cărbuni, de exemplu a carbonaţilor, influenţează într-o măsură foarte mică şi se pot neglija. Mai importante sînt sulfurile, care, prin descompunere şi sub influenţa temperaturii

din retortă, dau complecşi organici cu sulf, ce impurifică atît gudroanele cît şi gazele de carbonizare. Principalul rol însă, în generarea gazelor, îl are substanţa organică. Astfel, bioxidul de carbon din gaze apare ca o consecinţă a decarboxilării acizilor humici şi a acizilor graşi. Ca atare, gazele vor conţine cu atît mai mult bioxid de carbon cu cît polimerizarea bituminelor şi înhuminizarea huilelor va fi mai puţin înaintată. Prin urmare, procentul de bioxid de carbon poate da indicaţii asupra vîrstei chimice a cărbunilor. În tabela 44 se indică cantitatea de bioxid de carbon în gazele de carbonizare pînă la 500°C, pentru cărbuni de diferite vîrste chimice.

Compoziţia gazului mai variază şi după temperatura finală a procesului. Cel mai important element indicator al pirogenării este hidrogenul, formarea lui fiind în funcţie de intensitatea pirogenării (v. tabela 45).

Cărbunii de vîrstă chimică mai înaintată nu vor mai fi indicaţi, din punct de vedere economic, în procesul de semicarbonizare, cantitatea de gudron fiind extrem de redusă, iar cantitatea de gaze neglijabilă.

La unul şi acelaşi cărbune, însă, randamentul de gudron este mult mai mic dacă pirogenarea este mai puternică, în schimb, cantitatea de gaze este mult mai mare: 50 — 100 m³ N/t pentru semicarbonizare şi circa 300—350 m³ N/t pentru carbonizarea la temperaturi ridicate. În fig. 38 se vede variaţia cantităţii de gaz în funcţie de temperatură, iar în fig. 39 variaţia procentului componenţilor din gaz în funcţie de temperatură.

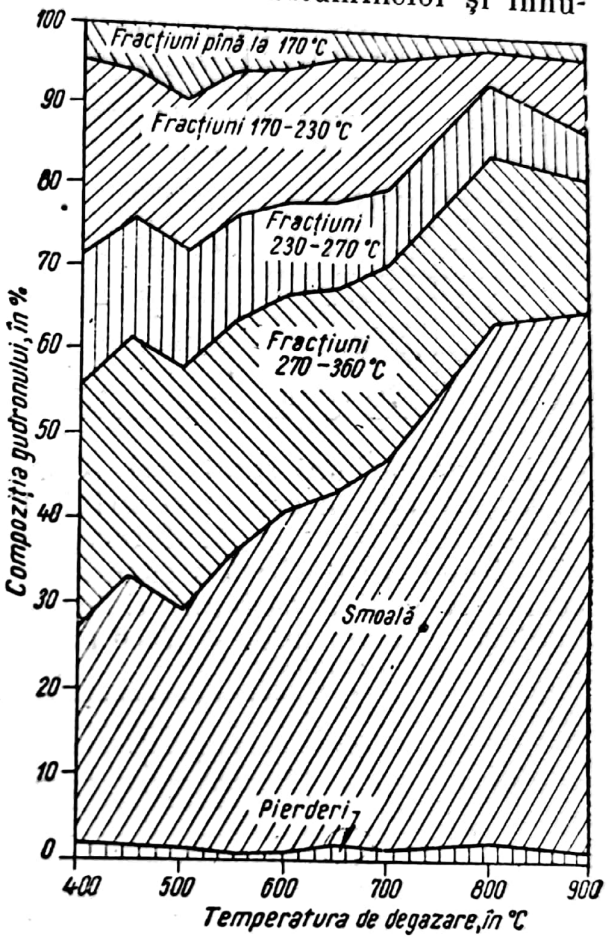


Fig. 37. Variaţia randamentului în fracţiuni din gudron în funcţie de temperatura de carbonizare a cărbunelui.

Apariţia şi dezvoltarea gazelor de semicarbonizare este arătată în fig. 40; rezultatele au fost obţinute în studiile noastre asupra cîtorva tipuri caracte-

Tabela 44. Cantitatea de bioxid de carbon de la semicarbonizarea unor cărbuni romînești

Specia de cărbuni	CO_2 %
Gazul din cărbunele brun amorf de Pralea	55,25
Gazul din lignitul xiloid de Schitul Goleşti	49,72
Gazul din cărbunele brun lucios de Comăneşti	37,88
Gazul din huila de gaz Lupeni	13,53

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 45. Variaţia compoziţiei gazului de carbonizare în funcţie de temperatură, pentru acelaşi cărbune

Temperatura de pirogenare, în °C	Compoziţia gazului, în %						
	CO_2	C_nH_{2n}	O_2	CO	CH_4	H_2	N_2
400	63,0	2,1	1,4	9,3	14,1	3,2	6,9
475	44,9	3,0	1,5	8,9	24,9	9,7	7,5
555	41,5	1,9	0,7	9,3	27,1	16,4	3,1
604	36,1	2,1	0,7	10,8	26,6	21,0	2,7
690	30,3	1,9	0,5	12,3	25,8	27,2	2,0
750—800	25,0	1,0	0.9	11,4	20,0	36,1	5,6

ristice de cărbuni romîneşti (Gazele sînt rezultate prin distilarea primară a 10 kg cărbuni în cuptor rotativ). Punctul marcat pe fiecare curbă reprezintă temperatura la care gazul începe să ardă.

Puterea calorifică a gazului de la semicarbonizare este de 2 000 — 4 000 kcal/m³N pentru cărbunii tineri şi 5 000 — 9 000 kcal/m³N pentru huile. Se înţelege că acolo unde se face încălzirea prin contact direct, cu gaze de antre-

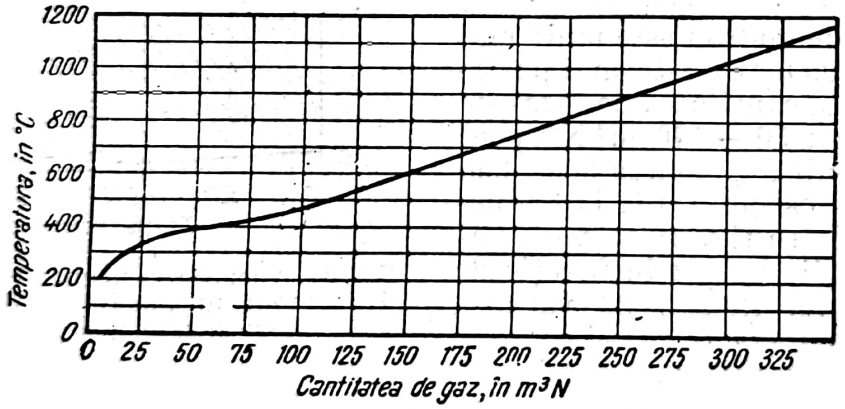


Fig. 38. Variaţia cantităţii de gaz în raport cu temperatura.

nare, puterea calorifică va fi a amestecului gazos: gaz de antrenare + gaz de semicarbonizare.

Tabela 46 arată compoziţia gazelor rezultate din semicarbonizarea cîtorva tipuri caracteristice de cărbuni romîneşti.

δ) **Apele de semicarbonizare**. Apele rezultate sînt formate din umiditatea cărbunelui şi apa rezultată chimic prin unirea oxigenului şi hidrogenului din constituţia cărbunelui, aşa-numita *apă pirogenetică*. Cantitatea de apă pirogenetică formată este cu atît mai mare cu cît cărbunele este mai tînăr.

Apele de semicarbonizare conţin compuşi cu sulf, fenoli şi urme de amoniac. Cantitatea de amoniac creşte cu cît temperatura de semicarbonizare devine mai mare; la temperaturi mai joase este ceva mai accentuată pentru cărbunii

Scanned with OKEN Scanner

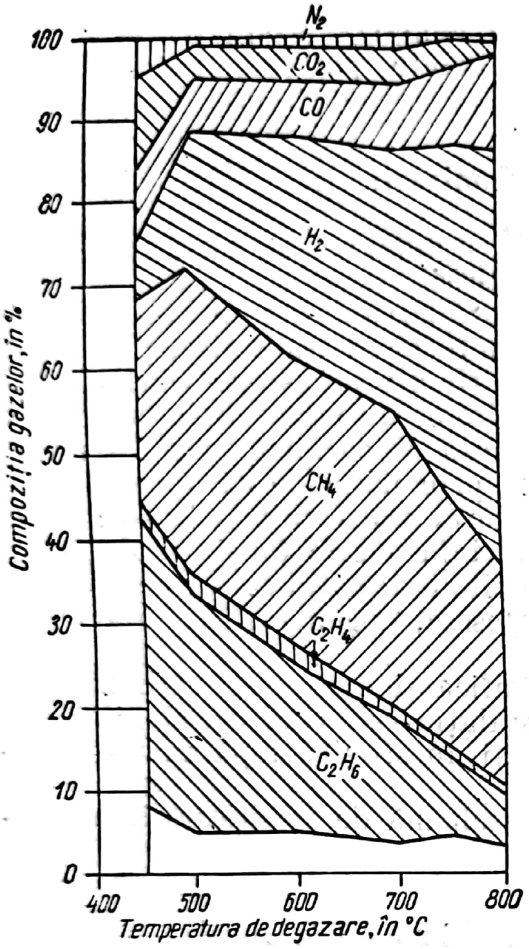


Fig. 39. Variația procentuală a componenților din gaz în raport cu temperatura.

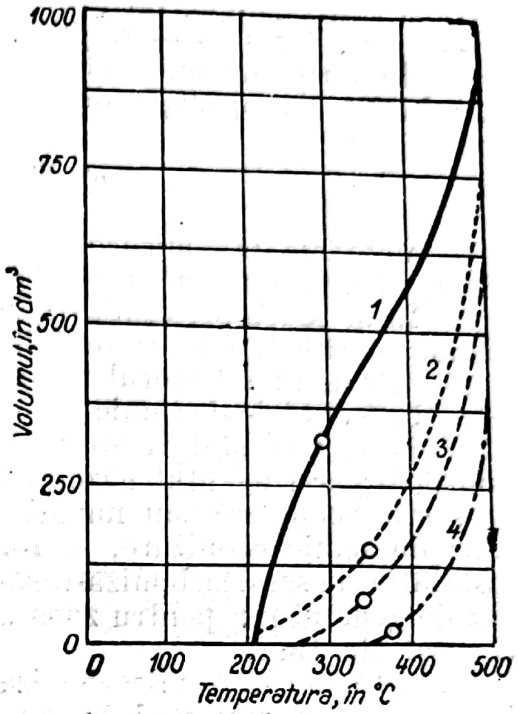


Fig. 40. Grafic al desfășurării gazelor la cîțiva cărbuni romînești:
1 — Jidava-Pescăreasa; *2* — Pralea; *3* — Comănești-Vermești; *4* — Lupeni.

Tabela 46. Compoziția gazelor de semicarbonizare pentru cîțiva cărbuni romînești

Componenții	Lignit Jidava Pescăreasa	Cărbune brun amorf-pămîntos Pralea	Cărbune brun lucios Comănești	Huilă de gaz Lupeni
H_2S, în %	4,5—4,7	1,2—1,3	5,3—5,6	3,5—3,8
CO_2, în %	45,5—49,6	54,0—55,5	37,7—38,0	13,5—13,8
C_nH_m, în %	2,4—2,8	1,5—2,3	2,9—3,6	5,7—6,8
O_2, în %	—	—	—	—
CO, în %	13,7—13,8	8,6—9,8	9,6—10,8	4,9—6,4
H_2, în %	8,1—9,9	15,6—19,8	10,1—14,1	12,7—13,8
CH_4 + omologi, în %	16,7—17,4	8,0—8,8	24,1—28,0	47,0—50,2
N_2, prin diferență, în %	3,3—4,4	4,0—5,5	4,8—5,2	5,6—5,8
Putere calorifică superioară, în kcal/m³ N	3 785—3 931	2 100—2 300	5 600—5 790	6 700—7 052

Scanned with OKEN Scanner

mai bătrîni. Componenţii din apele de semicarbonizare variază astfel: amoniac 2 — 7 g/l, fenoli 4 — 15 g/l, acizi 2 — 18 g/l, compuşi de sulf 6,7 — 7,6 g/l.

În unele uzine, apele acestea sînt defenolate pe cale fizico-chimică sau biologică, operaţie destul de costisitoare.

c) Tehnica semicarbonizării

Metodele de semicarbonizare se pot clasifica după felul cum se face încălzirea, şi anume: prin contact indirect sau direct.

În metodele de semicarbonizare în care încălzirea cărbunilor se face prin contact indirect, căldura de la gazul ars într-un focar se transmite, prin pereţi despărţitori, în interiorul retortei ce conţine cărbunii supuşi semicarbonizării.

În metodele de semicarbonizare cu încălzire prin contact direct se folosesc gaze calde, care sînt trimise să circule prin masa de cărbune supusă semicarbonizării; aci, agentul gazos cald poate trece prin masa de cărbune în zona de semicarbonizare sau numai în zona de uscare. Dacă circulaţia se face în zona de semicarbonizare, se folosesc de preferinţă gazele fabricate de însăşi instalaţia de semicarbonizare sau gaze combustibile din altă sursă, de exemplu gaz de generator; pentru zona de uscare se folosesc, în genere, gazele arse din canalul de fum.

Metodele de semicarbonizare se pot clasifica şi după cum cărbunii sînt în mişcare sau stau pe loc; sau după cum instalaţia este fixă sau mobilă; sau o îmbinare în mişcare între cărbuni şi retortă, şi, în sfîrşit, după cum se folosesc retorte metalice sau refractare.

Cuptoarele. Se poate alcătui următoarea schemă de clasificare a cuptoarelor de semicarbonizare

După regimul de încălzire:

— Cuptoare cu încălzire indirectă. Încălzirea se face exterior şi căldura se transmite prin suprafeţe de contact. Aceste cuptoare pot semicarboniza atît cărbuni aglutinanţi cît şi neaglutinanţi.

— Cuptoare cu încălzire directă. Încălzirea se face interior prin contact direct între agentul gazos de încălzire şi cărbunii supuşi semicarbonizării. Se aplică numai la cărbuni neaglutinanţi.

După regimul de mişcare:

— Cuptoare cu regim discontinuu, verticale sau orizontale, atît pentru cărbuni aglutinanţi cît şi pentru cei neaglutinanţi.

— Cuptoare cu regim continuu: a) cu materialul fix; b) cu materialul în mişcare; c) cu solă mobilă, verticale, în general pentru cărbuni neaglutinanţi.

Alegerea cuptoarelor este legată de diverşi factori. Astfel, cărbunii aglutinanţi nu pot fi încălziţi prin contact direct, ci numai prin încălzire exterioară, pe cînd cărbunii neaglutinanţi pot fi încălziţi direct, dar şi indirect. De asemenea, cărbunii neaglutinanţi nu vor putea fi încălziţi direct dacă se găsesc sub o anumită granulaţie, deoarece la cei mărunţi se pot forma canale în cărbuni, care să împiedice încălzirea uniformă a materialului datorită scurgerii, numai prin aceste canale, a gazelor purtătoare de căldură.

1. *Cuptoare cu încălzire indirectă.*

Cuptoare fixe pentru huile aglutinante. În aceste cuptoare încălzirea cărbunilor se face prin gaze arse, exterior. Dacă se aplică la huile, materialul supus semicarbonizării trebuie să rămînă nemişcat, pentru ca semicocsul să fie suficient de compact.

Scanned with OKEN Scanner

— Sistemul Coalite. Un asemenea tip de instalaţie (fig. 41 şi fig. 42) este destinat să fabrice un semicocs casnic, din huile.

Retortele, în număr de 12, sînt nişte ţevi aşezate în snop, pe două rînduri, formînd un singur bloc metalic vertical, ceea ce permite terminarea unei

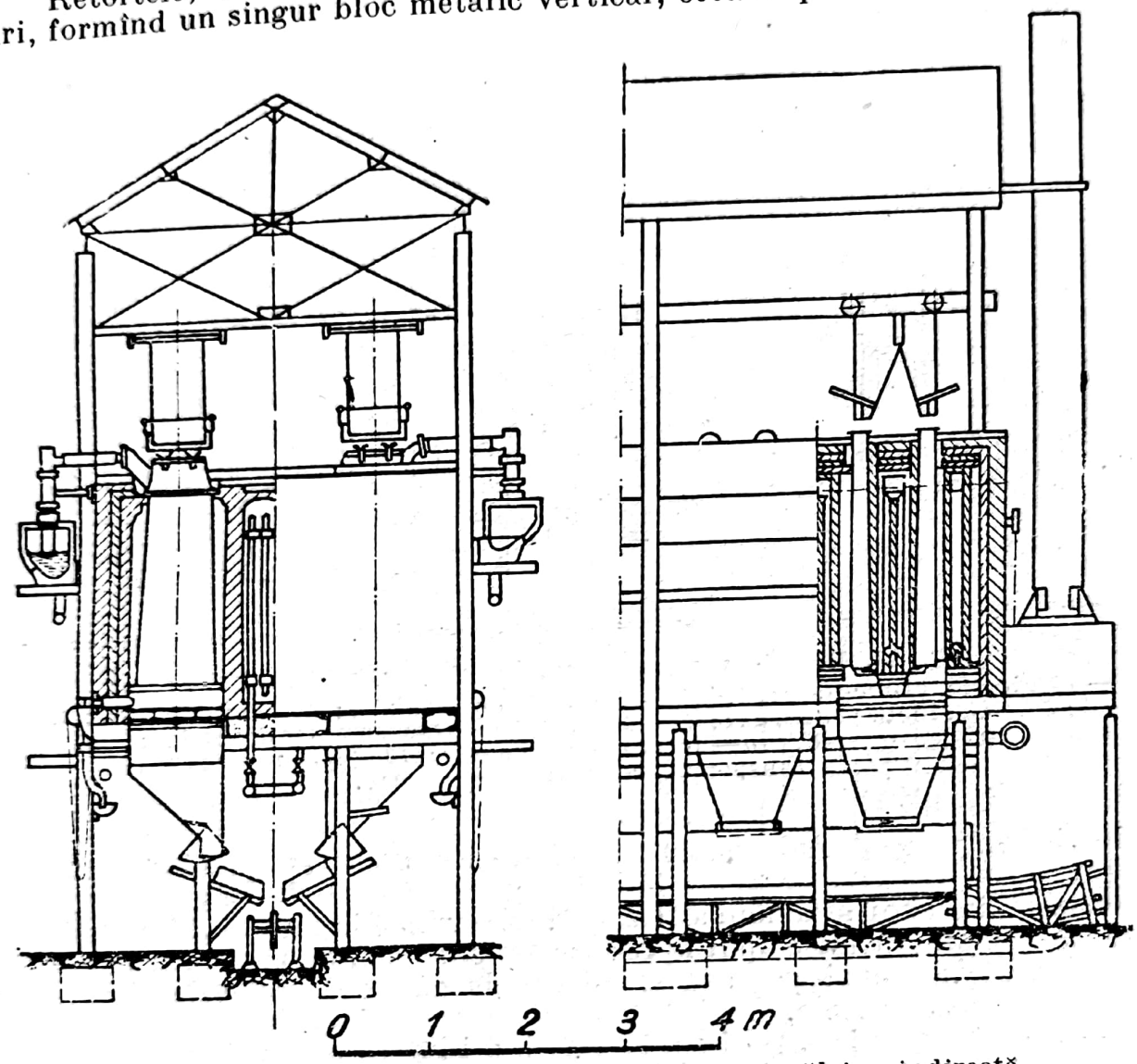


Fig. 41. Retorte verticale pentru huile, cu încălzire indirectă.

operaţii în 3 — 4 ore. Ţevile formînd retortele sînt mai largi la bază, astfel încît să se uşureze evacuarea semicocsului. Transmiterea căldurii se face indirect, prin pereţi de şamotă ce învelesc retortele; pereţii de şamotă sînt încălziţi, la rîndul lor, prin canale de ardere, aflate în exteriorul lor, în care se arde gazul de semicarbonizare obţinut în însuşi procesul de fabricaţie. Aerul necesar combustiei este preîncălzit într-un recuperator cu ajutorul căldurii sensibile a gazelor arse. Cărbunele se încarcă pe sus, iar semicocsul, după terminarea operaţiei de semicarbonizare, este lăsat să cadă într-o cutie de răcire, aflată în partea inferioară, prin manevrarea unui închizător aflat între retortă şi răcitorul de

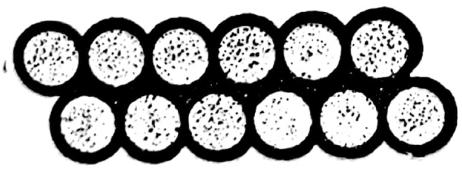


Fig. 42. Secţiune prin retorte.

semicocs. După răcirea semicocsului, ceea ce se face la fiecare şarjă nouă, el este evacuat pe bandă şi trimis la staţia de ciuruire. Semicocsul are 4 — 6% materii volatile. Temperatura finală este 600° C. Gazele şi vaporii de la semicarbonizare trec printr-o conductă, care face funcţia şi de răcitor de gaze, în bariletul colector de gudron. Vaporii care nu s-au condensat trec, după răcirea

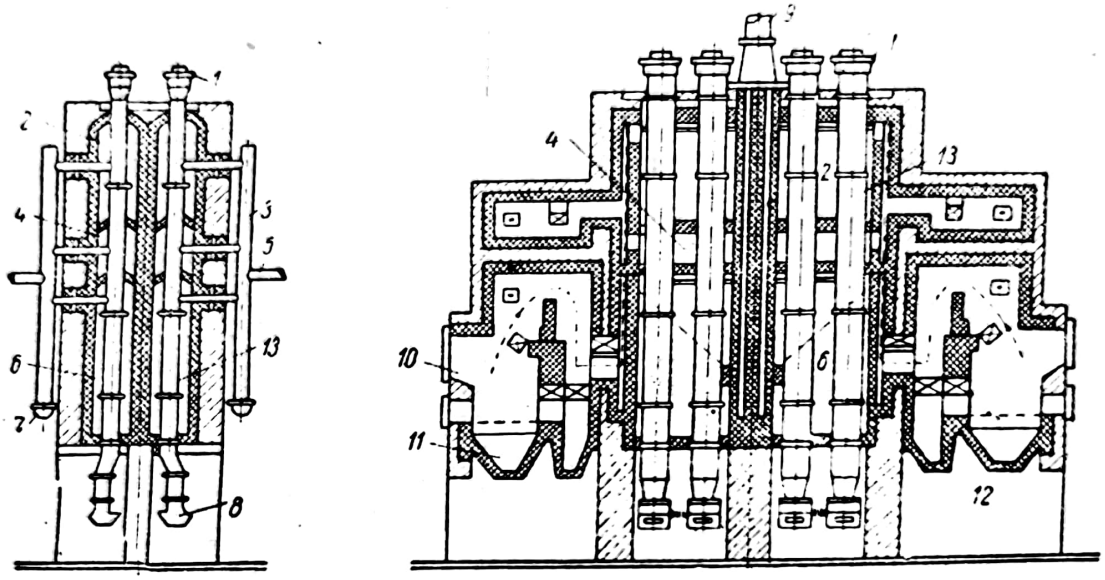


Fig. 43. Retorte verticale sovietice cu încălzire indirectă:
1 — pîlnie de alimentare; *2,4* şi *6* — camere de încălzire; *3* — canal colector vertical; *5* — conductă pentru gaz; *7* — barilet; *8* — evacuarea semicocsului; *9* — conductă pentru gaze arse; *10* — focar; *11* — cenuşar; *12* — loc pentru vagonete de transportat cenuşă; *13* — retorte.

ulterioară, într-un degudronator electrostatic, unde se precipită gudronul antrenat.

Gazele sînt apoi dezamoniacalizate, iar benzina din gaz spălată cu motorină; gazele rămase sînt trimise apoi la rezervoarele de gaz, de unde alimentează instalaţia de semicarbonizare, sau se adaugă la gazele de cocserie din regiune, care alimentează oraşele.

— Sistemul aplicat la huile în U. R. S. S. Cuptorul (fig. 43) este format din două blocuri verticale cu retorte de fontă. Fiecare bloc constă din patru retorte; în total sînt opt retorte în cuptor. Retortele au secţiunea transversală ovală şi sînt mai largi la bază. Dimensiunile secţiunii sînt, sus 600×250 mm, iar jos 600×400 mm. Fiecare retortă este formată din cinci bucăţi suprapuse şi legate ermetic între ele. Înălţimea utilă a unei retorte este de 6,7 m. La capătul superior se află o pîlnie de alimentare, care are un capac prevăzut cu închidere hidraulică. Pîlnia se încarcă periodic cu cărbune. Şarja este de 100 kg cărbune de fiecare retortă. Descărcarea se face de asemenea periodic. Scoaterea semicocsului se face pe jos, tot printr-o deschidere hidraulică.

Două focare pentru cărbuni deservesc instalaţia astfel încît fiecare bloc de retorte să-şi aibă focarul său propriu. De asemenea, se mai află de fiecare bloc şi cîte un focar pentru ars gaze; deci, încălzirea se face de la focarul de cărbuni şi de la focarul de ardere cu gaze de semicarbonizare. Gazele arse de la focare sînt conduse, prin canale de fum aflate în zidăria cuptorului, la camere de

Scanned with OKEN Scanner

încălzire. Intrarea gazelor arse se face pe sus şi ieşirea pe jos, la fiecare cameră de încălzire, pentru realizarea unei încălziri uniforme a şarjei. Pentru evitarea pirogenării gudronului se introduce în retortă abur încălzit la 250 — 300°C, pe la partea inferioară a fiecărei retorte, prin două ţevi; una dintre ţevi debuşează în mijlocul retortei, cealaltă jos. Evacuarea produselor volatile se face prin trei conducte la fiecare retortă, care se unesc afară într-un canal colector vertical, care debuşează, la partea inferioară a sa, într-un barilet unde se face condensarea vaporilor de gudron şi a apei. Gazele de semicarbonizare, aspirate cu un ventilator, trec din barilete în focarele de gaz ale instalaţiei, iar gazele arse de la focarul cu cărbuni se duc printr-o ferestruică în camera inferioară de încălzire a cuptorului, apoi prin canalul de fum central vertical în camera de încălzire de la mijloc; de aici, fiind mai reci, ele se amestecă cu gazele calde de ardere care vin de la focarele cu gaz şi trec în camera superioară de încălzire, de unde se duc apoi la coş.

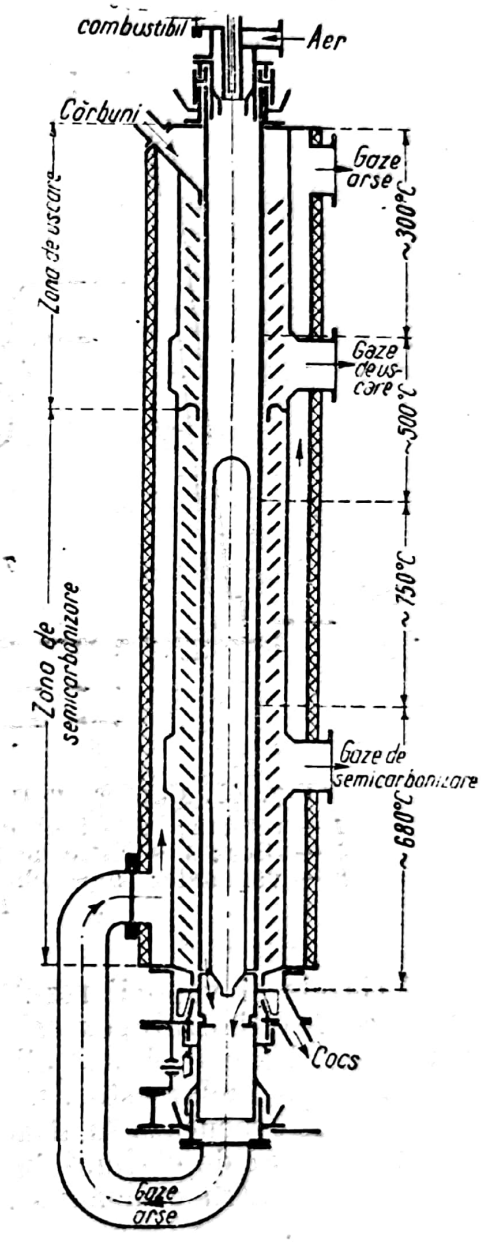


Fig. 44. Cuptor continuu, cu rotaţie, vertical, Borsig-Geissen.

Instalaţia poate prelucra 25 t/zi cărbune în cele opt retorte.

Cuptoare mobile, sistem continuu, pentru cărbuni neaglutinanţi, — huile necocsificabile şi cărbuni tineri. În general, instalaţiile sînt alcătuite din retorte cilindrice verticale, formate din doi cilindri concentrici, între care circulă cărbunii, de sus în jos, prin mişcarea de rotaţie a unuia din cilindri. Mărunţii de cărbune, aflaţi între cilindri, sînt purtaţi de sus în jos astfel, încît atunci cînd ajung la baza retortei să fie complet semicarbonizaţi şi evacuaţi.

Sistemele au evoluat, cu scopul principal de a reduce grosimea stratului de cărbune în mişcare, între cilindri, de la 80—100 mm la 50 mm, pentru asigurarea unei cît mai bune transmiteri a căldurii, ceea ce a determinat ridicarea capacităţii de lucru a instalaţiei.

Sistemul din fig. 44, una dintre cele mai perfecte instalaţii cu încălzire indirectă, pentru cărbuni neaglutinanţi, lucrează cu un strat de cărbune de 15—25 mm şi are o producţie de 2,5 t/m² în 24 ore. Cuptorul este alcătuit din două ţevi cilindrice, verticale, concentrice; cilindrul interior, de sicromal, este neted şi se roteşte cu o viteză de 3 rot/min; cilindrul exterior de scurgere este fix şi prevăzut cu o suprafaţă ondulată de scurgere şi cu jaluzele. Cărbunele se mişcă în jos, în spaţiul îngust dintre cei doi cilindri, descriind un drum analog unui pas de şurub.

Încălzirea se face prin arderea gazului, de sus în jos, la un bec aşezat în partea superioară. Gazele arse se scurg prin mijlocul cilindrului interior, în acelaşi sens cu direcţia de alunecare a cărbunilor, apoi printr-o buclă

Scanned with OKEN Scanner

exterioară, aflată la baza cuptorului, își urmează drumul în sus prin mantaua cu pereți dubli a cuptorului, spre ieșire. Deci, cărbunii sînt încălziți atît prin pereții suprafeței interioare a cilindrului mobil, într-un sens, cît și prin pereții suprafeței exterioare a cilindrului exterior, în sens contrar. În mijlocul cilindrului interior se mai află și o masă ceramică pentru înmagazinare de căldură.

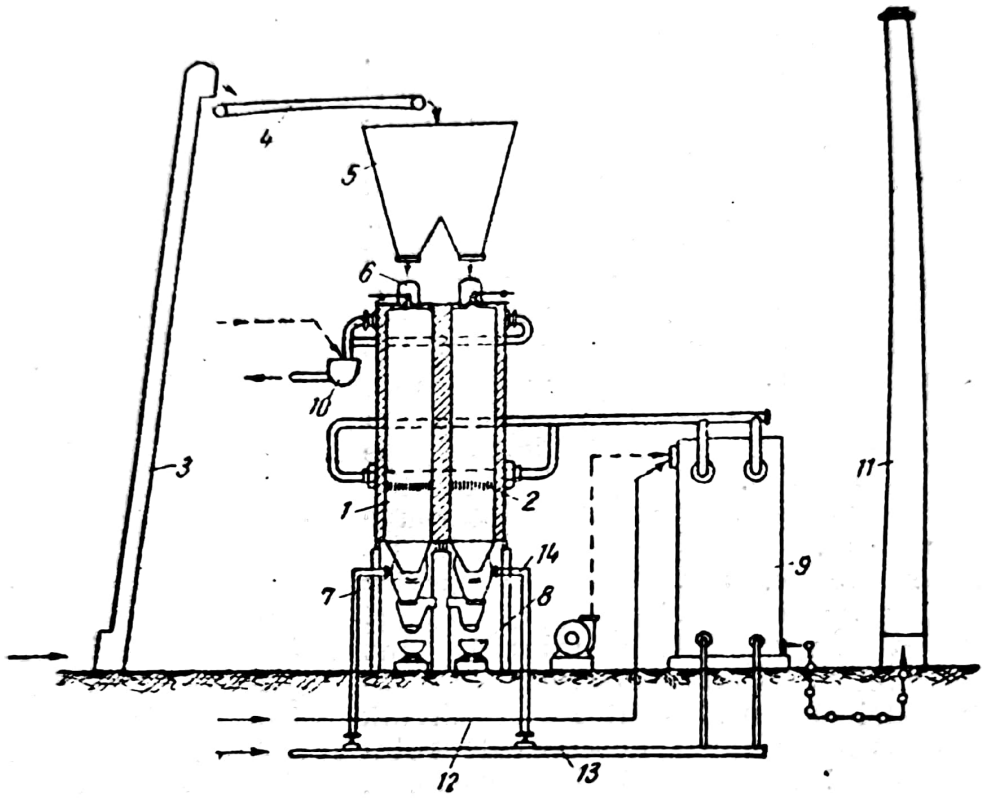


Fig. 45. Cuptor în regim continuu, pentru cărbuni neaglutinanți:
1 — retortă; *2* — inel cu deschideri; *3* — elevator; *4* — transportor; *5* — siloz; *6* — cutie de încărcare; *7* — cutie de evacuare a semicocsului; *8* — vagonete; *9* — schimbător de căldură; *10* — barilet; *11* — coș; *12*, *13* și *14* — conducte.

Gazele și vaporii rezultați din semicarbonizare trec prin suprafețele de scurgere ale cilindrului exterior — deci imediat ce se formează — și sînt evacuate prin spațiul inelar dintre cilindrul de scurgere și mantaua cuptorului.

Spațiul inelar este despărțit în două zone, și anume: o zonă superioară prin care se evacuează în atmosferă bioxidul de carbon și vaporii de apă produși de încărcătura de cărbuni în prima fază, de preîncălzire a cărbunilor; o zonă inferioară pentru evacuarea spre colector, a gudronului și a gazelor de semicarbonizare.

Sistemul lucrează continuu; semicocsul este evacuat fără întrerupere pe măsură ce intră cărbuni în cuptor.

2. *Cuptoare cu încălzire directă.* Se aplică în general cărbunilor neaglutinanți și, pe cît posibil, fără praf de cărbune (peste 10 mm). Purtătorul de căldură poate fi: gaz de generator, gaze de semicarbonizare, gaze arse calde sau amestecuri de gaze calde. Volumul gazelor de ciclare este de ordinul a 1 000 — 1 500 m³ pentru 1 t de material tratat.

Cuptorul sovietic din fig. 45 funcționează continuu, pentru cărbuni neaglutinanți și avînd granulație mai mare de 10 mm.

Scanned with OKEN Scanner

Cuptorul constă din două cutii verticale — retorte paralelipipedice — de cărămidă, ce lucrează paralel şi sînt separate între ele printr-un perete. Secţiunea unei cutii este de 1,8 × 1,8 m şi înălţimea de circa 10 m.

La 2,1 m de jos în sus, apare o lărgire a zidăriei, formînd un inel în care se află canale de încălzire prevăzute cu un mare număr de deschideri (40) pentru introducerea gazului de încălzire.

Cărbunele adus printr-un elevator şi transportor cade într-un siloz şi apoi într-o retortă. Cărbunele, spălat de gazul de încălzire, alunecă în jos, pe măsura evacuării semicocsului prin instalaţia de descărcare, din care, semicocsul răcit la 100—110°C cade în vagonete.

Gazele şi vaporii rezultaţi din semicarbonizare, amestecaţi împreună cu gazul purtător de căldură, sînt evacuate printr-o conductă aflată la partea superioară a retortelor şi de aici în barilet, unde se colectează gudronul şi apa. În continuare, gazele trec în conductele de răcire, de degudronare, spălare etc. Gazele de semicarbonizare, la ieşirea din instalaţia de degudronare şi debenzolare, se împart în patru părţi:

O parte de gaze trece printr-un schimbător de căldură pentru a fi încălzite la 600°C şi reintroduse în circuit prin inelul cu canale, ca purtătoare de căldură.

O altă parte este arsă în focarul schimbătorului de căldură, pentru ca, prin căldura rezultată din combustie, să încălzească prima parte din gaz.

A treia parte de gaz, adusă printr-o conductă, intră în partea de jos a retortei unde îndeplineşte funcţia de răcitor al semicocsului; încălzindu-se de la semicocs, prin inelul dreptunghiular, se amestecă cu prima parte a gazului devenind astfel şi el purtător de căldură.

În caz de insuficienţă de gaz de încălzire, instalaţia mai poate fi prevăzută cu un generator de gaz.

Cuptorul poate prelucra şi şisturi bituminoase, turbă etc.

Cuptorul cu încălzire interioară pentru cărbuni neaglutinanţi se poate aplica şi ligniţilor xiloizi în bucăţi, pentru a se obţine semicocs în bucăţi, sau brichetelor de cărbuni bruni amorfi fabricate fără liant, pentru a se obţine brichete de semicocs. Cuptorul mai poate prelucra şi lemn, turbă, şisturi bituminoase şi huile brichetate.

Cuptorul tip Lurgi este format din două cutii paralelipipedice suprapuse, una, deasupra, de uscare, cealaltă, dedesubt, de semicarbonizare (fig. 46).

Între cele două cutii, care alcătuiesc cuptorul, se află camerele de ardere, canalele distribuitoare de gaz şi canalele de scurgere a cărbunilor din cutia de preuscare, în aceea de semicarbonizare.

Cărbunii sînt aduşi la instalaţie de transportorul cu cupe basculante şi răsturnaţi în silozul de încărcare.

Silozul de încărcare se află deasupra zonei de preîncălzire, urmată de zona de uscare; de aci, cărbunii uscaţi alunecă, prin opt canale de legătură, în zona de semicarbonizare. Semicocsul format în această zonă alunecă în zona de răcire.

Semicocsul format este propulsat prin dispozitivul cu sertare şi evacuat prin clapete.

Există două circuite de gaz: unul pentru preîncălzire şi uscare, altul pentru răcirea cocsului şi semicarbonizare, independente unul de altul.

Un ventilator deserveşte zona de uscare; umiditatea se evacuează. Printr-o conductă se trimite cu ajutorul unui exhaustor gaz de degazare, răcit, pentru răcirea semicocsului.

Scanned with OKEN Scanner

Vaporii părăsesc zona de uscare cu o temperatură de 110 — 135°C. O parte din aceşti vapori sînt aspiraţi şi trimişi într-o cameră, în care se amestecă cu gaze arse astfel, încît temperatura amestecului să se ridice la 230 — 330°C şi se reintroduc în zona de uscare; restul este evacuat în atmosferă.

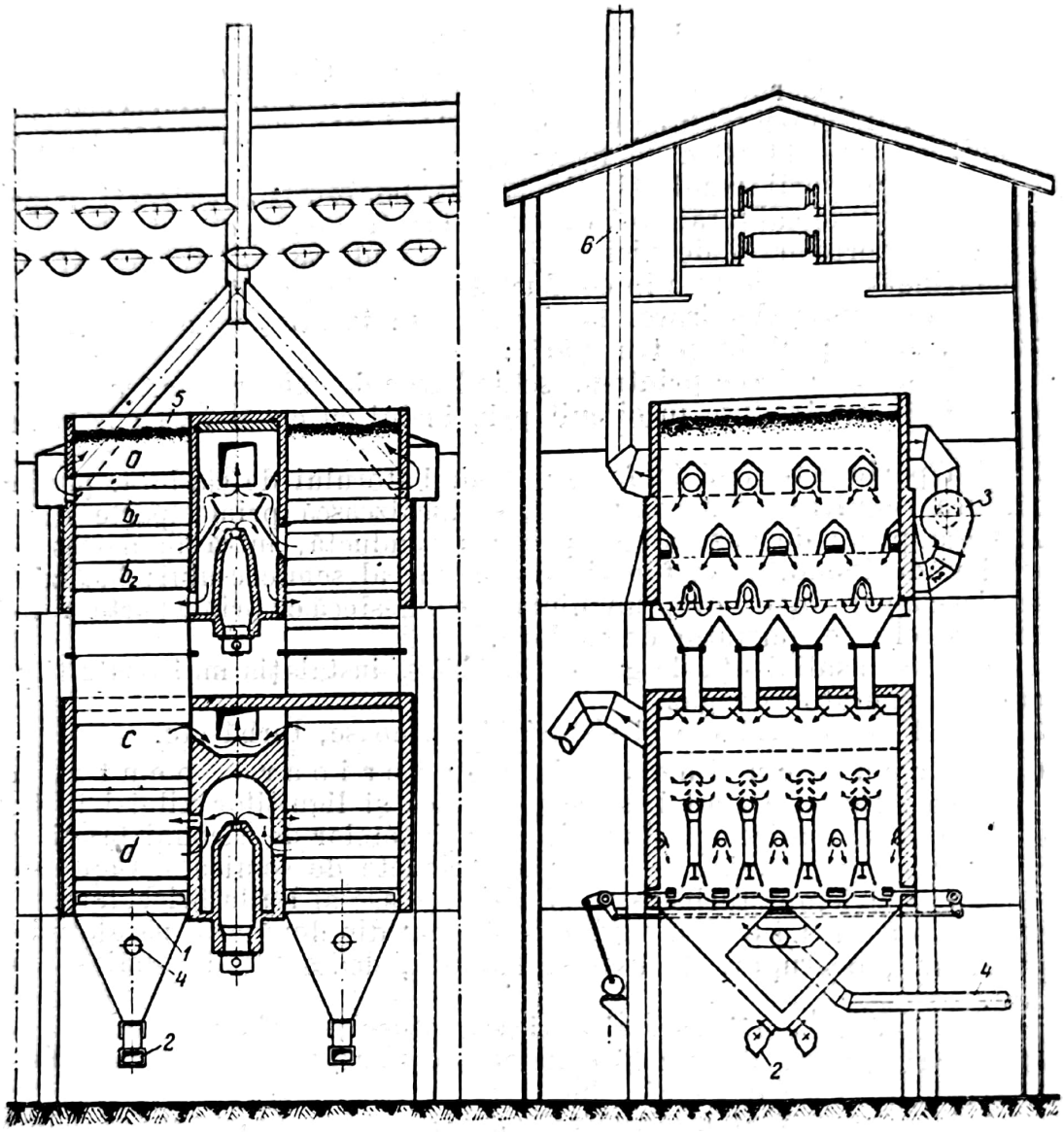


Fig. 46. Cuptor Lurgi cu încălzire directă:
a — zonă de încărcare; b_1 — zonă de preîncălzire; b_2 — zonă de uscare; *c* — zonă de semicarbonizare; *d* — zonă de răcire.
1 — sertar; *2* — clapetă; *3* — ventilator; *4* — conductă; *5* — siloz de încărcare; *6* — coş.

Gazul de semicarbonizare, după ieşire din cutia de semicarbonizare, este răcit printr-o instalaţie de condensare şi readus în instalaţie, ca să răcească semicocsul; de la răcirea semicocsului, gazul, cu temperatura ridicată la circa 400°C, datorită căldurii semicocsului, intră în zona de semicarbonizare ca purtător de căldură. I se mai adaugă şi gaze arse din una din camerele de ardere, astfel încît temperatura amestecului să se ridice la 500 — 600°C.

Scanned with OKEN Scanner

Instalaţia permite să asigure un contact cît mai intim între gazele purtătoare de căldură şi întreaga încărcătură de cărbuni, pentru a evita ca o parte din cărbuni să scape eventual insuficient semicarbonizaţi. Încălzirea în zona de uscare se face cu gaze arse obţinute din arderea, în focar, a gazului de semicarbonizare curat, adus prin conducte. Aerul necesar arderii gazului este trimis printr-un ventilator.

Gazul evacuat din zona de semicarbonizare are o putere calorifică scăzută — circa 1 800 — 2 000 kcal/m³N — deoarece este diluat cu gaze arse.

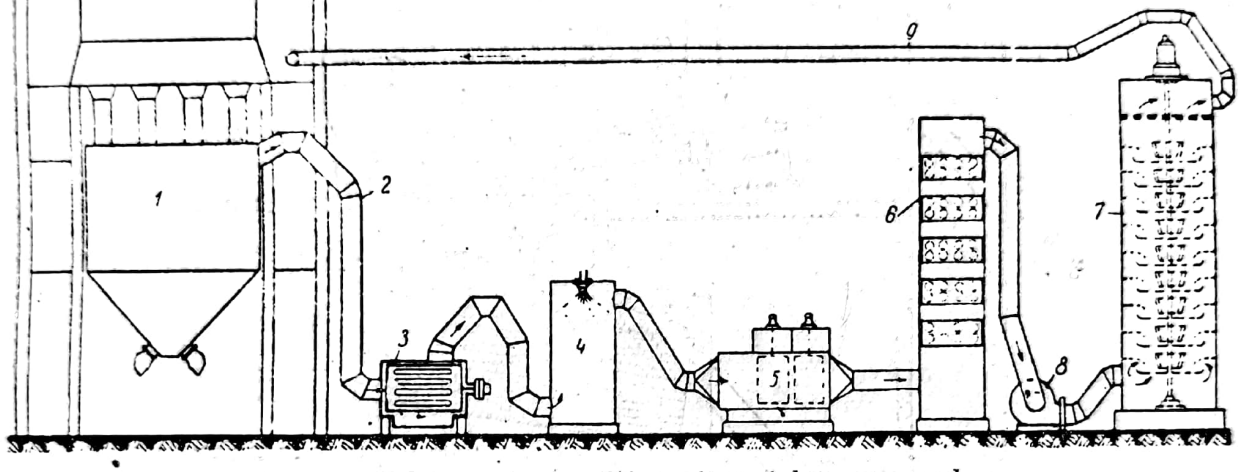


Fig. 47. Schemă de curăţire şi reciclare a gazelor:
1 — cuva de semicarbonizare; *2* — conductă; *3* — separator de praf; *4* — prerăcitor; *5* — separator electrostatic; *6* — răcitor; *7* — spălător; *8* — exhaustor; *9* — conductă.

Cuptorul cu încălzire interioară poate prelucra pînă la 350 t/zi.

Produsele volatile de semicarbonizare, folosite ca purtătoare de căldură, înainte de a fi reciclate în instalaţie trec printr-o staţie de condensare (fig. 47) unde sînt eliberate de praf şi de gudron.

d) **Tratamentul semicocsului**

Pentru a-i reduce susceptibilitatea de autoaprindere, semicocsul trebuie înecat în apă, ceea ce îi aduce o umiditate de 20—30 %.

Pentru a nu-i adăuga apă trebuie să i se aplice un tratament ulterior, astfel încît să i se reducă proprietăţile de autoaprindere.

Considerînd că această aprindere se datoreşte unei susceptibilităţi foarte pronunţate de adsorbţie a oxigenului urmată de oxidare, metodele propuse pornesc de la ideea de a-l oxida cu aer şi a-i îndepărta concomitent căldura liberată, folosind şi vapori de apă pentru înăbuşire. Fig. 48 reprezintă schema unei instalaţii de tratament ulterior al semicocsului.

Instalaţia are două tambure de uscare rotative, de circa 7 m lungime, cu interior tubular, ţevile avînd $d = 120$ mm. Printr-un elevator închis, semicocsul cald este adus în primul tambur, unde se introduce aer şi abur; semicocsul, răcit la 60 — 80°C, cade apoi în al doilea tambur, care este răcit prin stropirea continuă cu apă. În al doilea tambur se introduce numai aer.

Scanned with OKEN Scanner

O asemenea instalaţie, avînd circa 300 ţevi într-un tambur, poate prelucra semicocsul rezultat din prelucrarea a circa 1 000 t/zi cărbuni bruni şi dă un semicocs cu 4 % umiditate.

Schema din fig. 49 arată un alt tip de instalaţie. Semicocsul udat cu 8—10 % apă trece printr-un tambur rotativ, pentru uniformizarea umidităţii,

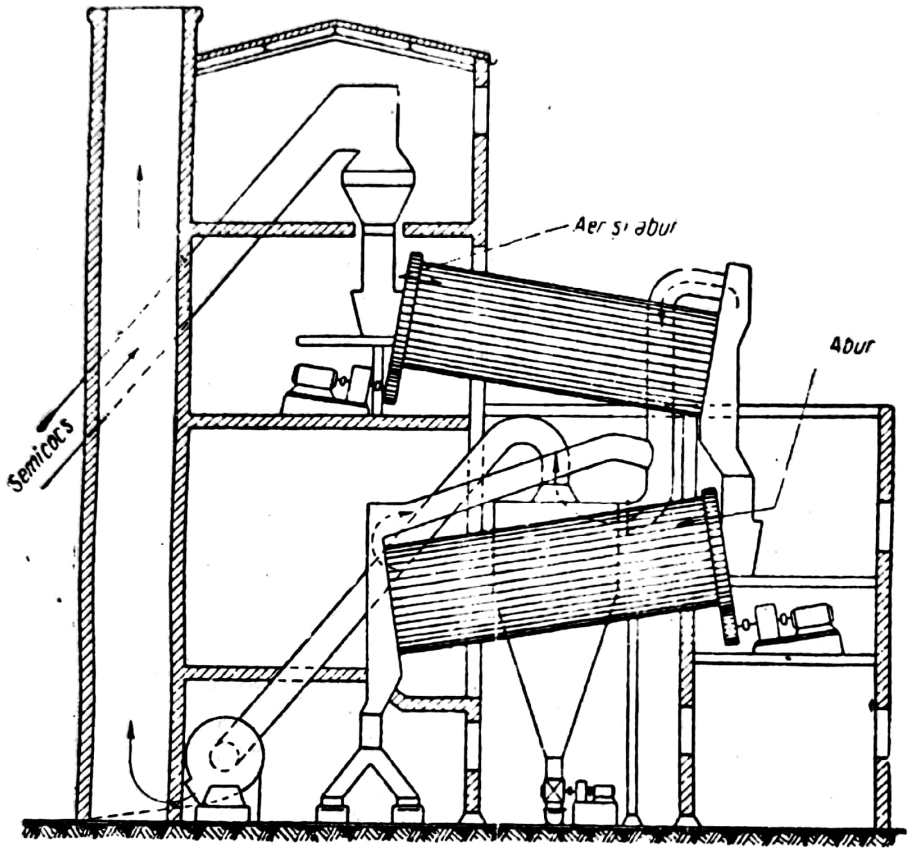


Fig. 48. Schema unei instalaţii de tratament ulterior al semicocsului.

apoi, printr-un răcitor cu jaluzele, într-un siloz de oxidare, unde primeşte un curent de aer cu vapori de apă. Drumul cocsului de la intrare pînă la ieşire reprezintă circa 30 ore, ceea ce, evident, împiedică aplicarea procedeelor de posttratament.

Uneori, instalaţia de semicarbonizare poate fi cuplată cu un generator cu gaz sau cu un focar, cu unicul scop de a recupera gudroanele înainte de arderea sau de gazificarea cărbunilor.

O instalaţie modernă de cuplare cu generator este arătată în fig. 50.

Generatorul de gaz propriu-zis este alcătuit dintr-un gazogen deasupra căruia se află o retortă pentru semicarbonizare. Cărbunii din retortă sînt încălziţi direct chiar cu gazele de generator.

Pentru gazificarea cărbunilor, care sînt introduşi în gazogen printr-o cutie de alimentare, se trimite, cu o suflantă, aerul necesar combustiei, concomitent cu o anumită cantitate de abur.

O parte din gazul format în generator, lipsit de gudron, este purtătorul de căldură şi se ridică în cutia de semicarbonizare, spală cărbunii, semicarbonizîndu-i; de aici, împreună cu vaporii de gudron şi gaze de apă este trimis în separatorul electrostatic de gudron, unde se separă gazul de cea mai

Scanned with OKEN Scanner

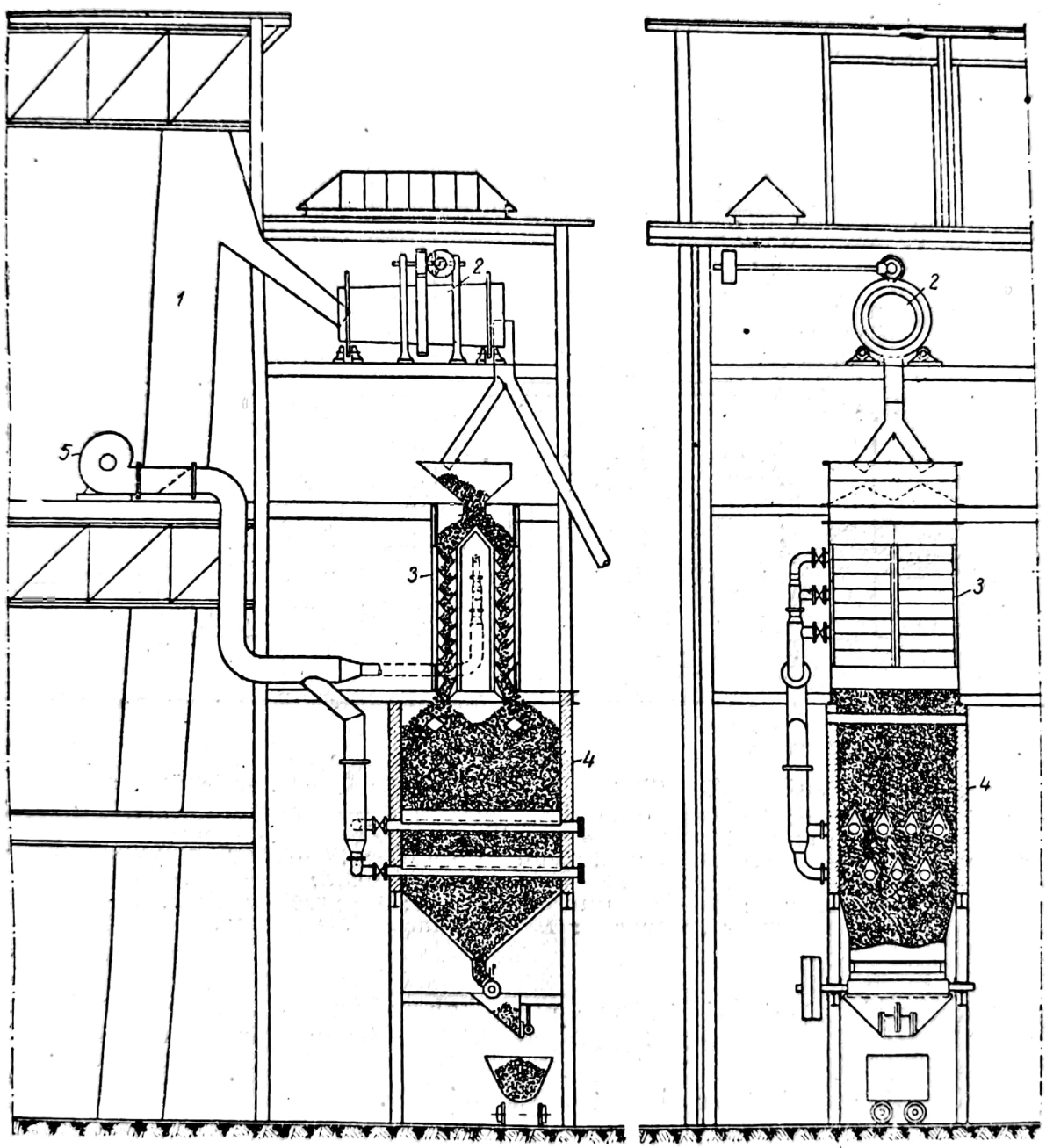


Fig. 49. Schema unei instalații de posttratament al semicocsului: *1* — elevator pentru cărbuni; *2* — moară de amestec; *3* — uscător cu jaluzele; *4* — siloz pentru oxidare; *5* — ventilator.

mare parte din resturile de gudron şi de apă. Gazele sînt răcite, mai departe, la 25—30°C, în răcitor; debarasat apoi de resturile de gudron şi de apă, printr-un al doilea separator electrostatic de gudron, gazul intră în conducta colectoare centralizatoare. Cealaltă parte din gazul de generator (cea mai mare) trece în-

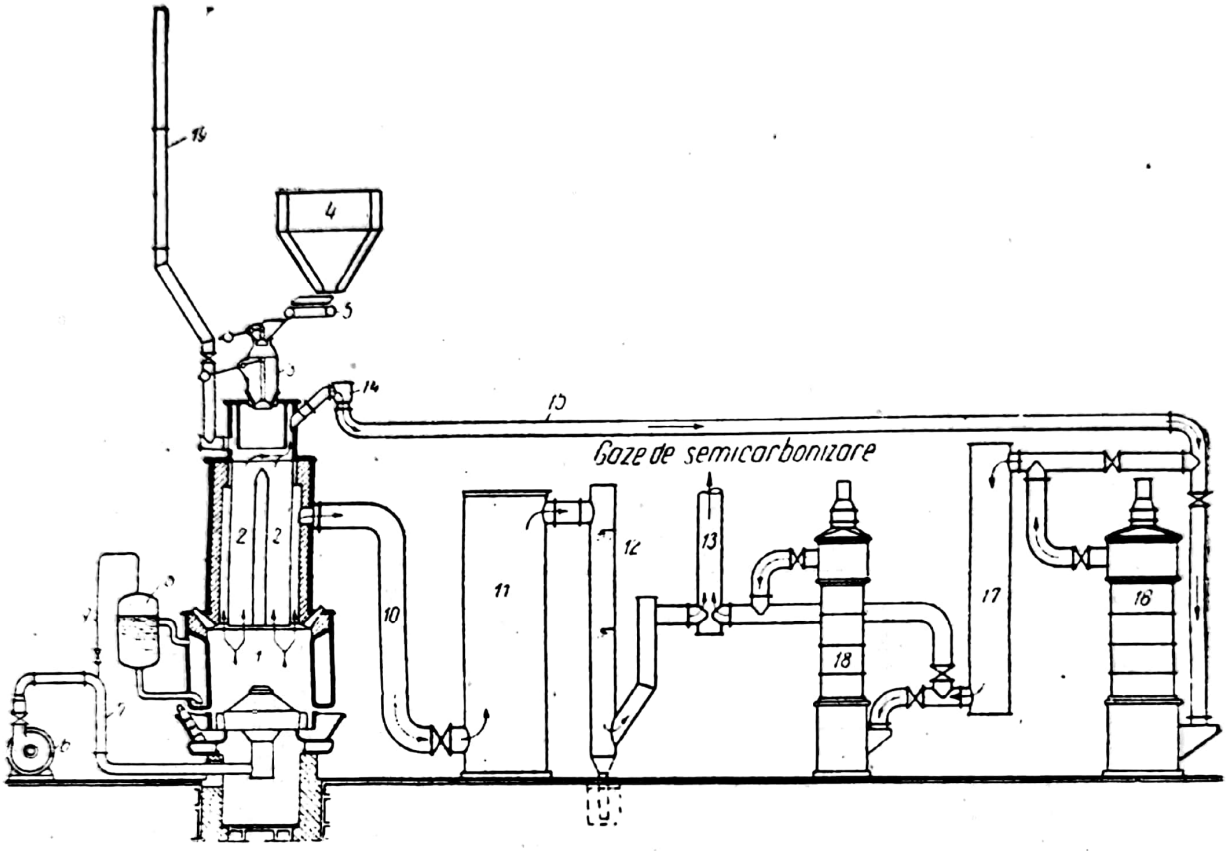


Fig. 50. Generator de gaz cuplat cu cuvă de semicarbonizare:
1 — cuvă de gazificare; *2* — cuvă de semicarbonizare; *3* — cutie de alimentare; *4* — pîlnie de distribuţie; *5* — masă de dozare; *6* — suflantă; *7* — conductă de aer; *8* — colector de abur condensat; *9* — conductă de abur pentru saturaţie; *10* — conductă de gaz de gazogen; *11* — răcitor; *12* — spălător; *13* — conductă colectoare; *14* — ventil; *15* — conductă de gaz de semicarbonizare; *16* — separator de gudron; *17* — răcitor final, *18* — al doilea separator de gudron; *19* — conductă de evacuare.

tr-un răcitor şi spălătorul-răcitor pentru dezbenzinare şi apoi tot la conducta centrală. Printr-o conductă aparte se poate elimina gazul în atmosferă, la opriri temporare.

Gazul de amestec are circa 1 600 kcal/m³N.

e) Semicocsificarea rapidă

În ultimii ani se pune accentul pe metode de semicarbonizare rapidă, folosind contactul direct, cu agenţi purtători de căldură gazoşi sau solizi — masă ceramică, bile de corund sintetic sau chiar bucăţi de cocs sau semicocs, în amestec cu praf din cărbunele destinat semicarbonizării.

Schema procesului de semicarbonizare rapidă cu agent purtător de căldură solid — semicocs — a Institutului Energetic al Academiei Ucrainiene, din Kiev,

Scanned with OKEN Scanner

pentru valorificarea complexă energo-chimică a cărbunilor, în centrale termoelectrice, este redată în fig. 51.

Cărbunele brut, pulverizat, cît şi semicocsul, în prealabil încălzit la 700 — 750°C, se scurg, fiecare prin pîlnia lui, într-o cameră de amestec şi preîncălzire aflată deasupra unei cuve de semicarbonizare, în care temperatura

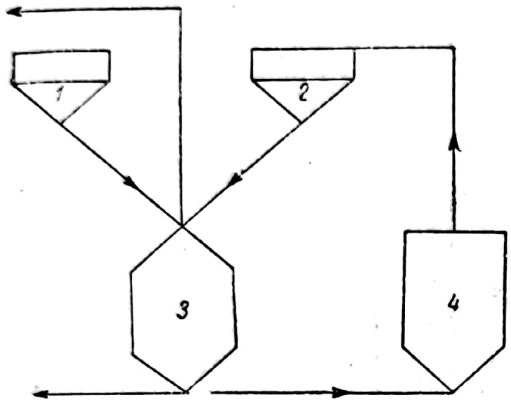


Fig. 51. Schema procesului de semicarbonizare rapidă prin contact direct cu agent purtător de căldură solid — semicocs:

1 — pîlnia de alimentare cu cărbuni; *2* — pîlnia de alimentare cu semicocs fierbinte; *3* — cuva de semicarbonizare; *4* —cuptor de încălzire pentru semicocsul purtător de căldură.

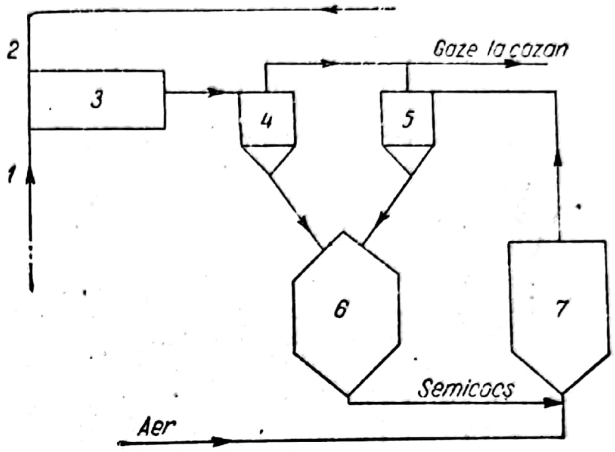


Fig. 52. Schema procesului de semicarbonizare rapidă prin contact direct, cu agent purtător de căldură mixt — gaze arse + semicocs:

1 — conductă pentru cărbune pulverizat; *2* — conductă pentru gaze fierbinţi; *3* — cameră de preîncălzire; *4* —ciclon pentru cărbune încălzit; *5* — ciclon pentru semicocs reciclat; *6* — cuvă de semicarbonizare; *7* — cuptor de încălzire a semicocsului purtător de căldură.

cărbunelui ajunge la 500°C. Semicocsul total, la părăsirea cuvei de semicarbonizare se distribuie astfel, încît o parte este îndreptată la focarele cazanelor din centrala termoelectrică, iar o altă parte, reciclată, printr-un cuptor de încălzire, serveşte ca agent purtător de căldură.

Pentru încălzire, prin reciclare, sînt necesare 5—7,5 kg semicocs pentru 1 kg cărbune brut.

Folosind un agent purtător de căldură mixt, schema are aspectul din fig. 52.

Cărbunele pulverizat, avînd o granulaţie de 1—2 mm, preîncălzit cu gaze arse, intră în camera de preîncălzire şi apoi în ciclonul pentru cărbune încălzit; gazele trec spre cazan, iar cărbunele, preîncălzit, alunecă în cuva de semicarbonizare unde întîlneşte şi agentul de încălzire solid — semicocsul reciclat în ciclon — după ce, la părăsirea cuvei de semicarbonizare a fost încălzit în cuptor, tot cu gaze arse.

f) O staţiune de semicarbonizare

La noi funcţionează o staţiune de semicarbonizare pentru mărunţii de cărbuni neaglutinanţi, formată din cuptoare sistem Abderhalden; o a doua staţiune a fost recent instalată.

Cuptorul Abderhalden are două zone distincte: una de uscare, cealaltă de semicarbonizare, avînd fiecare cîte o masă (solă) mobilă în jurul axei lor (fig. 53).

Scanned with OKEN Scanner

Cărbunii mărunţi sînt împinşi din pîlnia de alimentare pe prima masă, unde se află zona de uscare; prin rotaţia mesei, racletele fixe, aflate deasupra, mişcă cărbunii de la periferie către centrul mesei. Prin pîlnia telescop aflată în mijlocul mesei, cărbunii cad de pe prima masă pe cea de-a doua masă mobilă, în zona

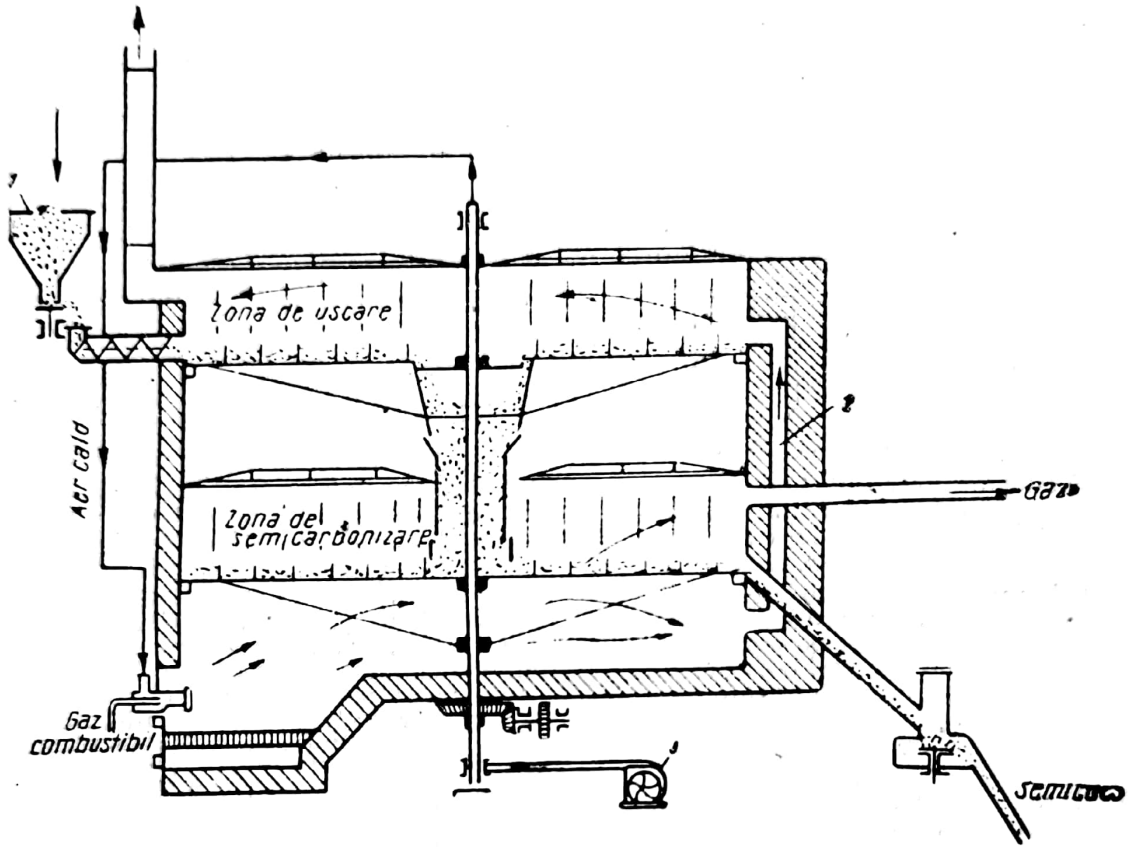


Fig. 53. Secţiune în cuptorul Abderhalden:
1 — pîlnie de alimentare; *2* — canal de fum; *3* — ventilator de răcire.

de semicarbonizare, de unde, tot prin raclete fixe, sînt purtaţi de la centru spre periferie. Semicocsul format este apoi evacuat.

Încălzirea se face cu gaze arse, şi anume: prin contact direct, în zona de uscare, vaporii de apă şi gazele arse fiind evacuate în atmosferă; prin contact indirect, în zona de semicarbonizare, astfel încît vaporii de gudron şi gazele de semicarbonizare să poată fi captate.

După cum se vede în fig. 54, vaporii de gudron şi gazele trec printr-un degudronator.

Gazele, absorbite de un exhaustor, sînt trimise apoi la un rezervor de gaze, de unde sînt readuse, pentru alimentarea vetrei de încălzire.

Gudroanele trec, după decantarea de apă, la o retortă de distilare, unde se separă fracţiunile uşoare pînă la 250°C, care, la rîndul lor, sînt apoi separate într-o fracţiune de ulei şi una de esenţă.

Fracţiunea mai grea este trimisă într-o retortă de oxidare la cald cu aer, la 250°C, pentru a fi transformată în smoală.

Semicocsul obţinut este brichetat cu această smoală.

Scanned with OKEN Scanner

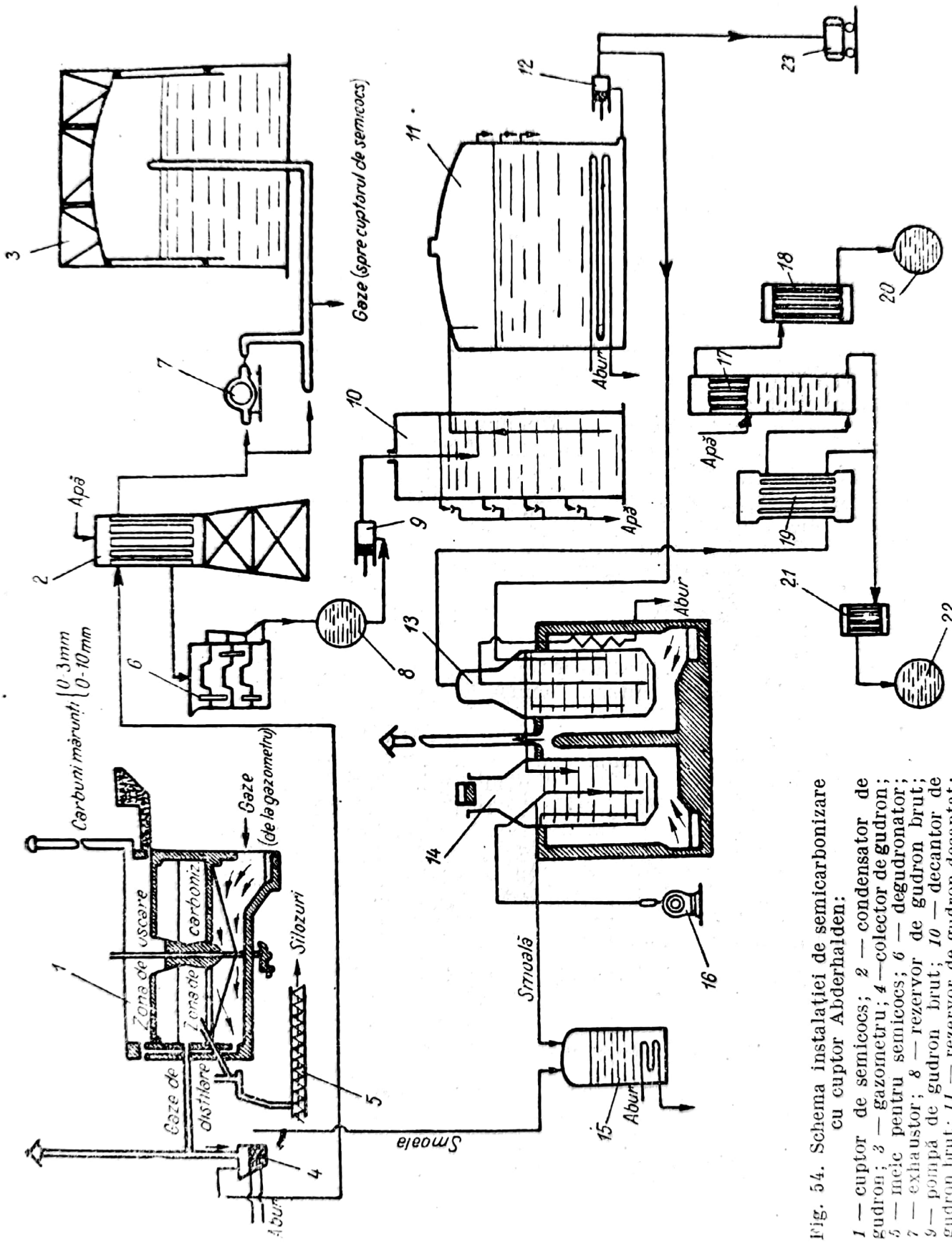


Fig. 54. Schema instalației de semicarbonizare cu cuptor Abderhalden:

1 — cuptor de semicocs; *2* — condensator de gudron; *3* — gazometru; *4* — colector de gudron; *5* — melc pentru semicocs; *6* — degudronator; *7* — exhaustor; *8* — rezervor de gudron brut; *9* — pompă de gudron brut; *10* — decantor de gudron brut; *11* — rezervor de gudron decantat; *12* — pompă pentru alimentarea retortei de distilare; *13* — retortă de distilare; *14* — retortă de oxidare; *15* — rezervor de smoală; *16* — compresor de aer; *17* — coloană de rectificare; *18* — condensator de benzină; *19* — condensator de ulei; *20* — rezervor de benzină; *21* — răcitor de ulei; *22* — rezervor de ulei; *23* — cisternă.

COCSIFICAREA CĂRBUNILOR

a) Generalităţi

Cocsificarea reprezintă procesul de degazare a cărbunilor, la adăpost de aer, pînă la temperatura de circa 1 000°C. Deşi produsul principal al cocsificării este cocsul cerut de industria metalurgică, din acest proces tehnologic mai rezultă gazul de iluminat care poate fi sursă de combustibil gazos sau, împreună cu gudronul, să reprezinte subproduse foarte importante pentru industria organică de sinteză.

Fabricarea cocsului presupune, în mod obligatoriu, folosirea de huile cocsificabile, deoarece acestea dau reziduu solid şi compact.

α) **Aspectul petrografic al huilelor** (v. şi p. 94 β) Constituenţi petrografici). După aspect se pot deosebi: *huile vitritice* şi *huile duritice*; aceşti componenţi petrografici se găsesc însă chiar în acelaşi bloc de cărbune, în aşa-numitele huile striate.

Componentul vitritic are culoarea neagră închisă, luciul foarte pronunţat, de obicei friabilitatea accentuată; componentul duritic este mai puţin friabil, are aspectul mat şi culoarea neagră-cenuşie pînă la brună-neagră, mai ales dacă are un conţinut mai mare în cenuşă.

Din punct de vedere chimic, deosebirea dintre componentul vitritic şi cel duritic se arată în faptul că duritul are: 1) în general, un procent mai mare de carbon; 2) un procent mai mare de hidrogen şi oxigen; dar 3) un conţinut mai ridicat de hidrogen disponibil; 4) un randament în cocs mai redus, în schimb randament în gudron mai ridicat; 5) un indice de cocsificare mai mic, uneori chiar atît de redus, încît cocsul apare aglomerat; 6) un conţinut de cenuşă mai ridicat.

În masa de huilă se mai întîlneşte fuzitul, în procente foarte reduse faţă de ceilalţi doi componenţi.

Studii mai amănunţite aplicate componenţilor petrogafici din huile au arătat că, prin încălzire în vas închis, vitritul se plastifiază la temperaturi mai joase decît duritul; fuzitul nu este fuzibil şi păstrează aspectul iniţial chiar la temperaturi mai înalte. Proprietatea de cocsificare se datoreşte în special vitritului. Duritul dă o cantitate mai mare de materii volatile; el nu plastifiază, în schimb produce dezagregarea. Deci, dacă raportul durit/vitrit este favorabil vitritului, va dispersa duritul în masa sa pentru omogenizare; dacă acest raport este defavorabil, duritul va crea centre sterile şi tot el va provoca şi spongierea cocsului. Cărbunii cei mai buni de cocs au proporţii favorabile din aceşti componenţi petrografici; ceilalţi, prin separări petrografice, pot fi aduşi la proporţiile optime. Tabela 47 indică, procentual, componenţii petrografici în diverse huile. Datorită cantităţii mărite de cenuşă în durit, densitatea acestui component este mai mare, atingînd chiar 1,7; la vitrit nu depăşeşte însă 1,4, deşi ambii componenţi pot avea o densitate minimă de 1,2; densitatea fuzitului variază

Tabela 47. Procente de componenţi petrografici raportate la masa combustibilă, în diversele huile

Huila	Component		
	Vitrit, în %	Durit, în %	Fuzit, în %
Huilă flambantă	54—60	33—36	6—9
Huilă de gaz . .	60—66	30—33	4—6
Huilă de cocs	83—88	10—16	2—5
Huilă slabă . . .	88—93	5—10	0—1

Scanned with OKEN Scanner

între 0,2 şi 0,4, adică este foarte apropiată de cea a mangalului, cu care are de altfel multe proprietăţi comune.

β) **Structura chimică a huilelor.** Huilele alcătuiesc o fază înaintată de metamorfozare a materialului genetic, adică un stadiu de transformare atît a substanţei xiloide, cît şi a celei sapropelice. Substanţa xiloidă, prin metamorfozare, a dat naştere materialului humic, iar substanţa grasă, ceroasă sau răşinoasă, aflată iniţial în plantele ce alcătuiesc zăcămintele sau venită accidental, a generat materialul sapropelic şi eventual liptobiolitic. Zăcămintele de huilă sînt aşadar alcătuite dintr-o textură intimă a acestor materiale, în care, evident, predomină substanţa humică, alcătuind un complex coloidal, în masa căruia se mai află şi substanţa neorganică din ţesutul vegetal iniţial sau intercalat ulterior prin penetraţie, după cum se mai află şi apa aparţinînd complexului coloidal, sau, de asemenea, apa de penetraţie.

Nu există omogenitate absolută în acelaşi strat şi, deci, cu atît mai mult, omogenitate de structură în strate diferite. Întrucît identitate de constituţie, în sensul ştiinţific al cuvîntului, nu poate exista. Mai mult chiar, substanţa humică este ea însăşi alcătuită din stadii de metamorfozare diferite, chiar în acelaşi bloc, cu atît mai mult în acelaşi strat, datorită constituţiei diferite a materialului genetic — mai rezistent sau mai puţin rezistent — şi condiţiilor de zăcămînt specifice care au putut metamorfoza, pînă la stadiul huilei, zăcăminte terţiare — de exemplu, cazul bazinului din sectorul Lupeni din Valea Jiului — creînd aşa-numiţii *cărbuni de vîrstă chimică a huilelor*, sau, dimpotrivă, menţinînd cărbunii liasici în stadiul cărbunilor bruni — cazul cărbunilor de la Codlea, Regiunea Stalin.

Cărbunii din sectorul Lupeni al Văii Jiului, în raport cu vîrsta lor geologică (terţiară), ar trebui să formeze humaţi alcalini prin tratare cu soluţii de hidroxizi alcalini, ceea ce nu se întîmplă; deci, substanţa humică a suferit o metamorfozare mai accentuată, identică cu substanţa humică din huilele geologice normale (secundare). Dimpotrivă, în zăcămîntul de la Codlea, substanţa humică ar trebui să fie inertă la acelaşi tratament, după cum sînt inerte huilele geologice normale; totuşi, cărbunii din acest zăcămînt dau humaţi alcalini, comportîndu-se, astfel, analog unor cărbuni bruni.

În favoarea clasificării de mai sus intervin şi alte elemente de detectare a stadiului de metamorfozare, de exemplu, comportarea la tratamentul pirogenetic. Se consideră că un cărbune cu cît este mai tînăr, adică mai puţin metamorfozat prin funcţiunea carboxilică normală sau anhidrică, cu atît degajă mai mult bioxid de carbon, în procesul de pirogenare. Rezultă că procentul de bioxid de carbon degajat la pirogenare, de către cărbunii de mai sus, mult mai redus la cărbunii din bazinul Lupeni decît ar fi normal la cărbunii bruni, şi mult mai mare la cărbunii de la Codlea, decît ar corespunde chiar la huilele cele mai tinere, a determinat adaptarea clasificării huilelor după vîrsta chimică, constituind astfel o abatere de la paralelismul ce ar trebui să corespundă vîrstei lor geologice.

b) Procesul pirochimic de cocsificare

Pentru fabricarea cocsului, huilele sînt supuse, în mod normal, unui proces de pirogenare pînă la temperatura de 1 000—1 200°C, proces numit impropriu distilare.

Pentru a se obţine cocs, huilele trebuie să treacă în mod obligatoriu printr-o stare de fuziune păstoasă, însuşire pe care le-o oferă bituminele, urmată apoi de o aglutinare, datorită de asemenea unor componenţi ai acestora.

Scanned with OKEN Scanner

Prin dizolvarea selectivă au putut fi izolate din cărbuni mai multe grupe de componenţi al căror rol în procesul de cocsificare — atît în înmuierea huilelor în timpul tratamentului termic, cît şi în cimentarea ulterioară — a fost urmărit îndeaproape. Astfel, dacă unul din componenţii bituminoşi se dezagregă chiar în timpul fuziunii pastoase a masei şi, mai ales, în perioada apropiată de aceea de cimentare a cocsului, se obţine un reziduu spongios; dimpotrivă, dacă dezagregarea componenţilor ce conferă spongiere are loc mult înainte sau după perioada de cimentare, cocsul rezultat va fi mai compact. În orice caz, formarea de cocs nu este posibilă fără prezenţa substanţelor bituminoase, care, dispersate în toată masa huilelor, duc la o stare de fuziune păstoasă, adică la o înmuiere omogenă a întregii mase, iar substanţa humică are partea sa de contribuţie, datorită dezagregării sale.

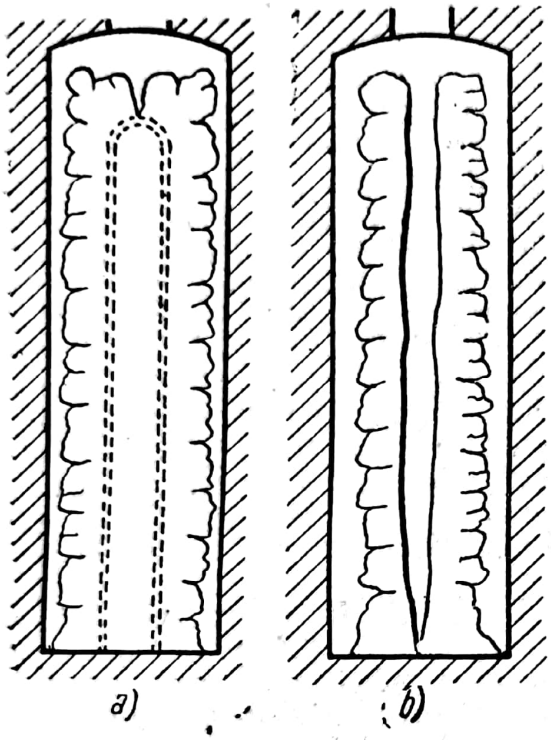


Fig. 55. Modul cum înaintează zona de degazare spre axa încărcăturii:
a — la începutul operaţiei; *b* — la sfîrşitul operaţiei.

Înmuierea masei are loc între 350 şi 500°C, după specia de cărbuni; ea este urmată de o cimentare a masei. Solidificarea poate fi totală la o anumită temperatură şi să aibă loc imediat ce întreaga masă a devenit vîscoasă sau poate fi eşalonată chiar în timpul înmuierii. Acest din urmă caz se întîmplă mai ales cînd încălzirea retortei nu este uniformă, prezentînd puncte supra- şi subîncălzite, după cum poate fi dependentă şi de granulaţia cărbunilor supuşi operaţiei. Pentru reducerea eşalonărilor, se recomandă cărbuni mărunţi şi încălzirea uniformă; se corectează astfel, într-o anumită măsură, conductivitatea termică redusă a lor.

În cărbunii tineri, bituminele, mai puţin metamorfozate, nu conferă însuşirea de cocsificare, iar în cocsurile de petrol de la cracare, supuse unor recocsificări, bituminele pot conferi toată gama de cocsuri, de la spongios pînă la compact şi dur; de asemenea, dacă dispersia lor nu este omogenă, cocsurile nu vor fi compacte, ci o aglomerare de particule alipite grosolan.

În camera de cocsificare, cărbunele periferic, în contact cu pereţii calzi, cocsifică imediat, iar produsele volatile sînt parţial pirogenate de contactul violent şi descompuse. Se creează deci o zonă de separare a materialului cocsificat de acel necocsificat, printr-un material în început de cocsificare. Zona de degazare (zona fuzibilă sau „zona ecran") înaintează spre centrul încărcăturii. În fig. 55 linia punctată indică zona de separaţie; această zonă, la sfîrşitul operaţiei, se traduce printr-o fisură de-a lungul axei încărcăturii.

Creşterea de temperatură în încărcătura din camera de cocsificare se urmăreşte în fig. 56.

Alături de diagramă se vede o secţiune a cuptorului cu zonele de înaintare termică marcate *6,5,4,3,2,1*, de la periferie la centru. Se observă că, în timp ce stratul periferic ajunge la 500°C, deci trece de perioada de plastifiere şi intră

în faza de cimentare, stratul următor a ajuns de-abia la 100°C; cînd stratul periferic a atins 800—850°C, miezul încărcăturii are 100°C. Din cercetarea intervalelor de timp necesare ridicării temperaturii în diferitele zone din încărcătura cărbunilor, se vede că miezul încărcăturii depăşeşte 100°C de-abia după 18 ore de şedere în cuptorul de cocsificare, încît, atunci cînd zonele

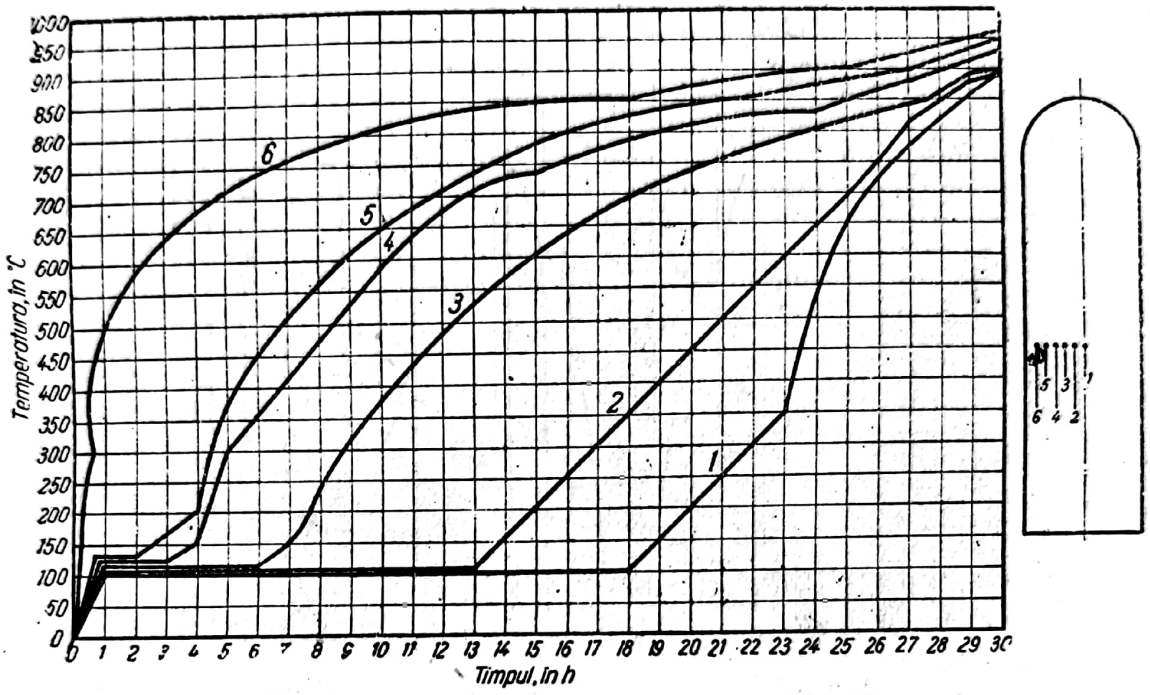


Fig. 56. Desfăşurarea creşterii de temperatură în camera de cocsificare.

periferice se găsesc în faza a doua a operaţiei de cocsificare, zonele interioare de-abia încep să se plastifieze şi să se degazeze. Urmărind mai de aproape diagrama, se observă că îndată ce o zonă depăşeşte 100°C, creşterea de temperatură devine bruscă şi deci formarea cocsului devine violentă. Creşterile bruşte apar după eliminarea umidităţii din cărbune. Bruscarea cocsificării apare în favoarea unui cocs compact, pentru că numai astfel pot exista pirogenări violente care să genereze reţele de cărbune destinate să cimenteze cocsul. Fără umiditate în cărbune, diagramele ar arăta curbe mai plane. Excesul de umiditate are ca efect o prelungire a timpului de cocsificare şi o micşorare a randamentului termic de cocsificare.

O desfăşurare a zonelor de penetraţie termică în cuptor (fig. 57) indică trei faze de degazare. În prima perioadă de încălzire, la periferie, unde este contactul cu pereţii retortei, temperatura este 1 250°C, în miez 20°C. În perioada a doua, după un număr mai mare de ore, temperatura în miez este abia 200°C; la sfîrşitul operaţiei miezul se încălzeşte la 950°C.

Fabricarea cocsului cuprinde, aşadar, două faze şi anume: o degazare pînă la cimentare inclusiv şi o a doua fază, de compacizare a cocsului, cocsificarea propriu-zisă. Această a doua operaţie este lungă la fabricile de cocs şi oarecum mai redusă la fabricile de gaz, mai ales că gazul rezultat din operaţia finală scade puterea calorifică a gazului obţinut pînă atunci. În semicarbonizare, unde evacuarea gudroanelor se face fără pirogenare puternică, nici nu se poate concepe o cocsificare totală a reziduului, chiar dacă cărbunele aglutinează. Aglutinarea se datoreşte acolo, în oarecare măsură, substanţei bituminoase

fluidizate şi în mai mică măsură cimentului din reţeaua de carbon formată prin pirogenarea hidrocarburilor. Practic însă, nu poate fi vorba de o simplă evacuare; întotdeauna producerea gudroanelor va însemna măcar un început de pirogenare. Totuşi, dacă s-ar considera cocsul format într-o retortă, în diferite perioade de cocsificare, s-ar vedea limpede că acolo unde are loc

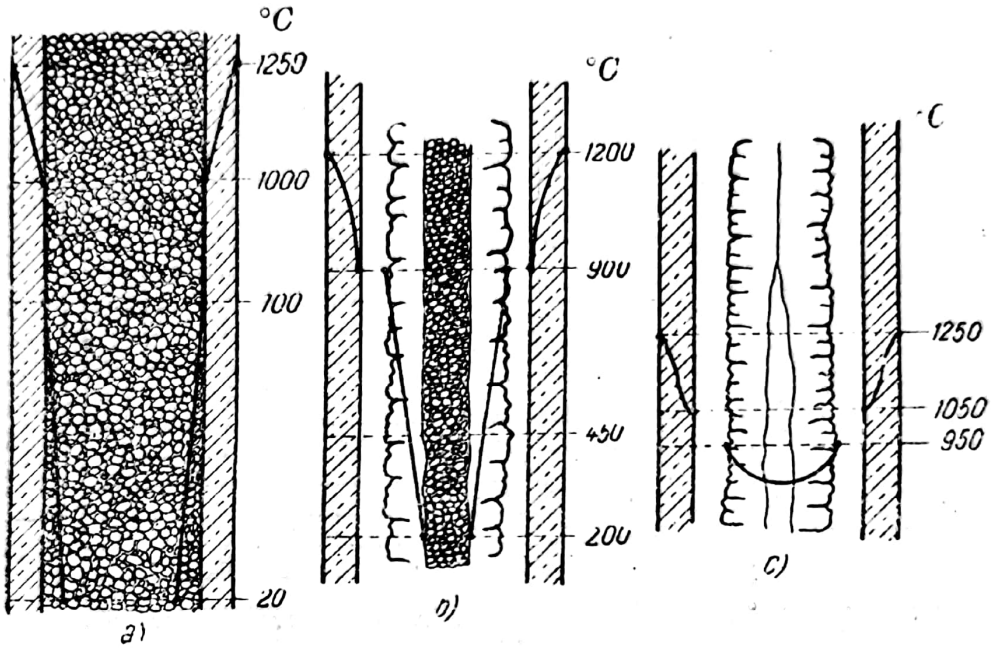


Fig. 57. Fazele de cocsificare în camera de cocsificare:
a,b,c — cele trei perioade de încălzire.

o simplă evacuare a gudroanelor, rezultă un aglomerat şi nu un cocs, de exemplu spre miezul încărcăturii; spre periferie, în zona de pirogenare din ce în ce mai accentuată, se eşalonează fazele de formare a cocsului.

Cocsul rezultat din cimentare trebuie lăsat în cameră pentru compacizare, un timp îndelungat şi la temperatură înaltă, deoarece degazarea cocsului, prin mărirea reţelei de carbon, din descompuneri, consolidează cocsul. Gazul care se obţine este bogat în hidrogen, rezultat din descompuneri. În uzinele de gaz, compacizarea cocsului este o operaţie necesară în limite mai reduse; timpul de operaţie este mai scurt, dar şi cocsul mai slab ca rezistenţă.

Timpul de cocsificare variază, astăzi, între 12 şi 28 ore şi este cu atît mai lung cu cît cuptorul este mai larg şi împiedică atingerea mai rapidă a temperaturilor înalte în miezul încărcăturii.

Cu cît huila este mai tînără şi deci mai bogată în materii volatile, cu atît procentul final de cocs va fi mai mic. Unii cărbuni îşi măresc volumul sau devin aderenţi la pereţii retortei de aşa manieră, încît cocsul final este complet lipsit de compacitate; pentru compensarea defectelor li se adaugă produse parţial degazate, semicocs sau mărunţi de cocs sau cărbuni cu materii volatile puţine, huile antracitoase. În alte cazuri este suficientă o dimensionare adecvată a camerelor.

De aici rezultă o diferenţiere în proprietăţile diverselor tipuri de huilă, în ceea ce priveşte susceptibilitatea de a cocsifica (v. tabela 48), adică de a lăsa la pirogenare un reziduu mai mult sau mai puţin compact. La fabricarea de cocsuri metalurgice intră în consideraţie huilele de cocs, dar şi huilele mai

Tabela 48. Clasificarea huilelor

Denumirea	C %	H %	O %	Raportul O/H	Cocs %	Greutate specifică, în kg/dm³	Aspectul cocsului
Huilă uscată cu flacără lungă sau huilă flambantă	75—80	4,5—5,5	15—19,5	3—4	50—60	1,25	pulbere sau slab aglomerat
Huilă grasă cu flacără lungă sau huilă de gaz	80-85	5,5—5,8	10—14,2	2—3	60—68	1,3	topit sau fisurat
Huilă de forjă sau adevărat grasă	84—89	5,0—5,5	5,5—11	1—2	68—74	1,3	topit, compacitate medie
Huilă grasă cu flacără scurtă sau huilă de cocs	88—91	3,5—5,5	5,5—6,5	1	74—82	1,3—1,35	topit, foarte compact
Huilă slabă sau antracitoasă	90—93	2,0—3,5	3,0—5,5	1	82—90	1,35—1,4	pulbere sau slab aglomerat

bogate în materii volatile; acestea, însă, formînd cocsuri mai spongioase, urmează a fi degresate cu un adaos de cărbune degazat— semicocs — sau cu o huilă cu materii volatile reduse — cum sînt huilele antracitoase — pentru a obține cocsuri compacte, dure, nefriabile.

Dat fiind că unele huile mai pot prezenta însușirea, periculoasă pentru camerele de cocsificare, de a exercita presiune pe pereții acestora, deci de a se umfla în timpul cocsificării, rezultă necesitatea unui studiu prealabil a însușirilor huilelor destinate cocsificării.

c) Controlul calității cărbunelui și cocsului

Practic, valoarea unui cărbune pentru cocsificare se apreciază nu numai prin controlul chimico-tehnic, ci și prin încercările plastometrice, adică după modul de comportare al unei probe de huilă la pirogenare. Aceste încercări se fac într-un aparat de laborator astfel, încît să sufere transformări identice cu cele pe care le suferă cărbunii în cuptorul industrial de cocsificare. Se mai poate aprecia și prin indicele de cocsificare, care se exprimă în mod diferit pentru diferite metode, dar care urmărește același lucru și anume, fie cantitatea de material inert — nisip normal — ce se poate adăuga unui cărbune, care, supus apoi carbonizării, dă un cocs cu însușiri ce nu sînt afectate, fie măsurarea înmuierii cărbunelui la încălzire.

În U.R.S.S., încercările plastometrice se fac cu aparatul Sapojnikov, metodă care determină grosimea stratului plastic de cărbune la încălzirea sa, schimbarea de volum a încărcăturii și alura curbei plastometrice.

Scanned with OKEN Scanner

Calitatea cocsului este dependentă şi de condiţiile cocsificării, temperatură, umiditatea şarjei, compoziţia granulometrică etc.; de aceea, probele de laborator se completează cu probele experimentale de cutie. În această determinare, o încărcătură de cărbune de 20—50 kg, introdusă într-o cutie, este supusă cocsificării în cuptorul industrial şi apoi cercetată.

Determinarea cantitativă, pe cale de laborator, a subproduselor de cocsificare se face, principial, prin cocsificarea unei cantităţi de cărbune, într-un tub de metal sau de cuarţ. Tubul, închis la un capăt, se află în legătură, la celălalt capăt, cu vase de recepţie pentru captarea subproduselor; încălzirea tubului se face cu rezistenţa electrică reglabilă. La Institutul carbochimic din Dniepropetrovsk, captarea subproduselor se face astfel: la capătul de evacuare al tubului de cocsificare se leagă un tub cu clorură de calciu, care se aşază într-un manşon metalic încălzit la 100—120°C; clorura de calciu fixează gudronul, dar fiind încălzită la 100—120°C, nu reţine apa. Gazele de distilare sînt apoi barbotate într-o soluţie de acid sulfuric, în care sînt reţinute apa şi amoniacul; gazele uscate şi lipsite de amoniac trec în continuare într-un tub cu clorură de calciu, pentru deshidratare completă, apoi într-un flacon cu soluţie de hidroxid de potasiu, pentru fixarea hidrogenului sulfurat şi a bioxidului de carbon, iar de aici străbat tuburi cu cărbune activ, unde se reţine benzenul; în cele din urmă sînt colectate într-un rezervor de gaze.

Prin cîntărirea vaselor absorbitoare, înainte şi după operaţie, cum şi prin titrarea acidului sulfuric din absorbitorul de amoniac, măsurarea gazului din rezervorul de recepţie al gazului etc., se stabilesc cantităţile de subproduse.

Huilelele cu conţinut mai bogat în materii volatile sînt folosite la fabricarea gazului, cele cu materii volatile mai puţine, la fabricarea cocsului.

Cocsul metalurgic trebuie să îndeplinească condiţii speciale de calitate în funcţie de utilizare: cocs de siderurgie sau cocs de turnătorie.

Tabela 49 arată condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească cele două feluri de cocs.

Tabela 49. Cocsul metalurgic — indici tehnici

Indicele	Cocs siderurgic	Cocs de turnătorie
Cenuşă, maximum, în %	9	9
Umiditate, maximum, în %	5	5
Sulf, maximum, în % .	1—1,25	1
Praf la recepţie, max în %	6	6
Volumul porilor, max în %	50	40
Rezistenţa la compresiune minimală, în kgf/cm²	100	100

Tabela 50. Indici sovietici pentru cocs

Indicele	Cocs siderurgic	Cocs de turnătorie
Umiditate, maximum, în %	4	4
Cenuşă, în % . . .	8—12	11—15
Sulf, în %	0,9—2	0,5—1,4
Rest în tambur, în kg	290—325	270—300
Substanţe volatile, maximum, în % . .	1,5	1,5
Praf, maximum, în %	4	4

Proba de rezistenţă la tamburul Simmersbach trebuie să dea, pentru cocsul de furnal 65—70% > 40 mm, iar pentru cel de turnătorie 75—80% > 40 mm.

Scanned with OKEN Scanner

Proba de rezistență la tambur se face în U.R.S.S. în tamburul Sundgren cu 410 kg cocs sfărîmat la mărimea de peste 25 mm (tabela 50).

Tamburul (fig. 58) are două funduri de 2 m diametru, din tablă de fier, legate între ele prin vergele de fier de 800 mm lungime și 20 mm diametru, distanța între vergele fiind de 25 mm. El este rotit cu un motor, electric, timp de 15 min, cu o viteză de 10 rot/min.

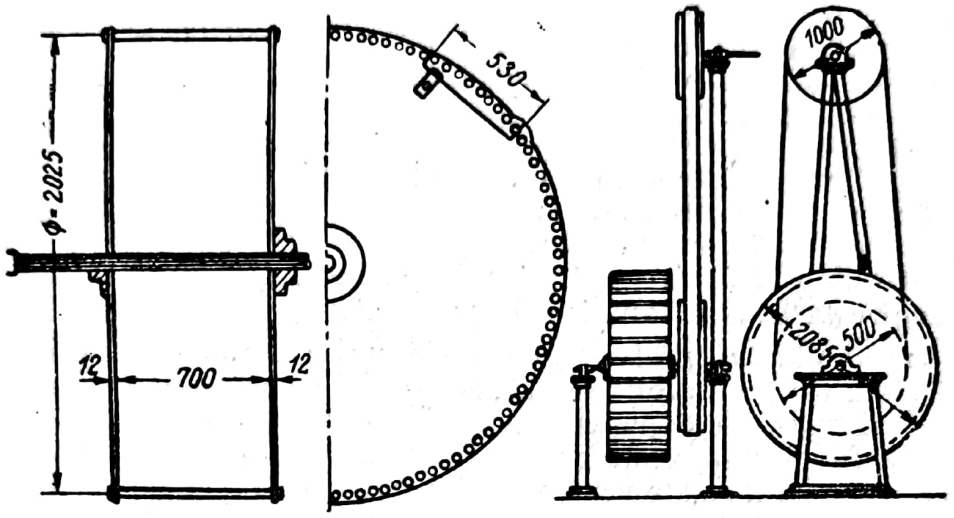


Fig. 58. Tambur sovietic Sundgren.

Se determină apoi restul din tambur; bucățile sub 25 mm sînt trecute la o sită cu ochiuri de 5 mm și se stabilește cantitatea sub 5 mm.

Puterile calorifice ale cocsurilor produse de uzinele de cocs variază între 6 500 și 7 300 kcal/kg, după cantitatea procentuală de cenușă și umiditate.

Greutatea specifică aparentă a cocsului de furnal variază între 0,7 și 1,15 t/m³.

Greutatea specifică reală, între 1,6 și 2,2 t/m³.

Greutatea de încărcare — greutatea volumului ocupat de 1 m³ de cocs în bucăți — este circa 500 kg/m³.

Cocsul de furnal trebuie să fie în bucăți mari, dure și rezistente, să conțină de preferință cît mai puțină apă, cenușă și sulf, să aibă sunet metalic și culoare cenușie-argintie.

De asemenea, se cere cocsului de furnal să fie reactiv, adică carboxireductor; această proprietate se exprimă prin cantitatea de bioxid de carbon susceptibilă de a fi transformată în oxid de carbon de către o cantitate determinată de cocs — la 900°C — într-un timp determinat.

Operații de control curent. Calitatea cocsului fabricat în uzina cocsochimică este determinată, în primul rînd, de calitatea cărbunilor folosiți. Operațiile de laborator se fac asupra unei probe medii de cărbune destinat cocseriei.

Recepția, luarea probelor, metodele de analiză și determinările fizice și chimico-tehnice ale cărbunilor se fac conform STAS 396-49, 397-49, 398-49, 300-49, 299-49 și 1375-50.

Aprecierea calității cărbunelui se face luînd în considerare:

1. Constituienții indezirabili care însoțesc cărbunele și diminuează valoarea cocsului: a) umiditatea, b) cenușa, c) sulful, d) fosforul, a căror determinare se face după STAS.
2. Susceptibilitatea de a forma un cocs corespunzător.

Scanned with OKEN Scanner

Este important să se stabilească în laborator însuşirile pe care trebuie să le prezinte cărbunii destinaţi cocseriilor, cum şi însuşirile cocsului rezultat. Pentru aceasta trebuie făcute următoarele determinări:

— analiza cărbunelui-probă;
— granulaţia;
— presiunea de cocsificare;
— cifra sau indicele de cocsificare;
— punctul de înmuiere al cărbunelui probă;
— curba de plastifiere;
— alura de degazare;
— proba de cocsificare propriu-zisă a 700 — 900 g cărbuni;
— determinarea rezistenţei cocsului obţinut la proba de cocsificare;
— randamentul în subproduse;
— carboxireactivitatea cocsului;
— operaţii de completare a studiului: conductivitatea electrică a cocsului, punctul de topire la cenuşă, analiza de gaze etc.

1. *Analiza cărbunelui-probă şi granulaţia* au de scop să servească ca indicatori asupra felului probelor de cărbuni; dacă procentul de cenuşă, sulf, fosfor şi materii volatile depăşeşte anumite limite, este evident că proba nu este indicată la fabricarea unui cocs metalurgic. În ceea ce priveşte granulaţia, ea poate servi, în unele cazuri, ca indicator la explicarea unor rezultate necorespunzătoare ce s-ar obţine, eventual, în operaţiile ulterioare.

2. *Presiunea de cocsificare* exercitată de cărbune este de extremă importanţă pentru stabilirea, apriori, dacă camerele de cocsificare nu vor avea de suferit de pe urma cocsificării cărbunilor; ea ar putea fi denumită, mai exact, presiunea pe pereţii camerelor. În fig. 59 se dau normele pentru aprecierea

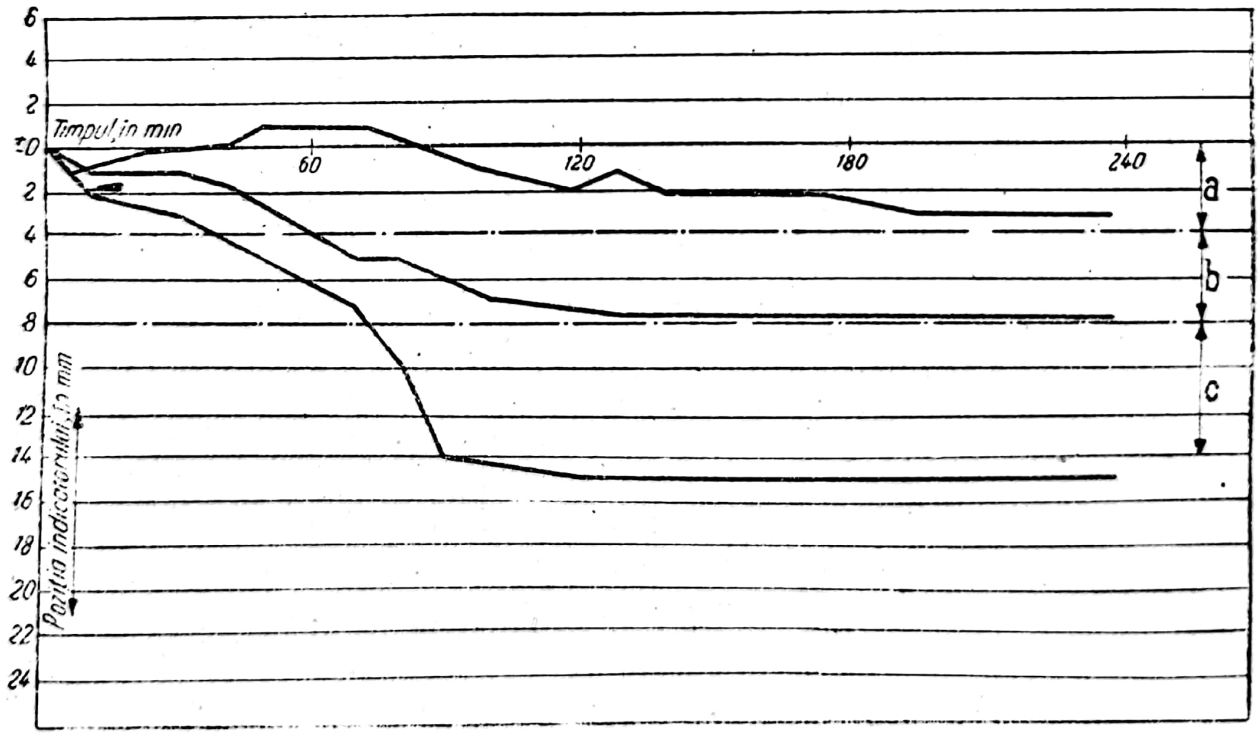


Fig. 59. Norme pentru aprecierea gradului de presiune a cărbunilor care au însuşirea de a exercita presiuni sau se presupune că exercită presiuni.

gradului de presiune a cărbunilor care au însuşirea de a exercita presiuni sau se presupune că exercită presiuni. După cum se vede pe diagramă, curba de presiune nu trebuie să treacă deasupra dreptei 0. Zona de presiune trebuie să fie înscrisă în zona *a*, cu începutul de presiune, şi să se termine în zona *c*.

Determinarea presiunii de cocsificare se face cu aparatul din fig. 60; 80 g cărbuni, uscaţi la aer (granulaţie 0—1 mm), se toarnă într-un creuzet de oţel cu fund găurit, în care mai înainte s-au aşezat două discuri de hîrtie

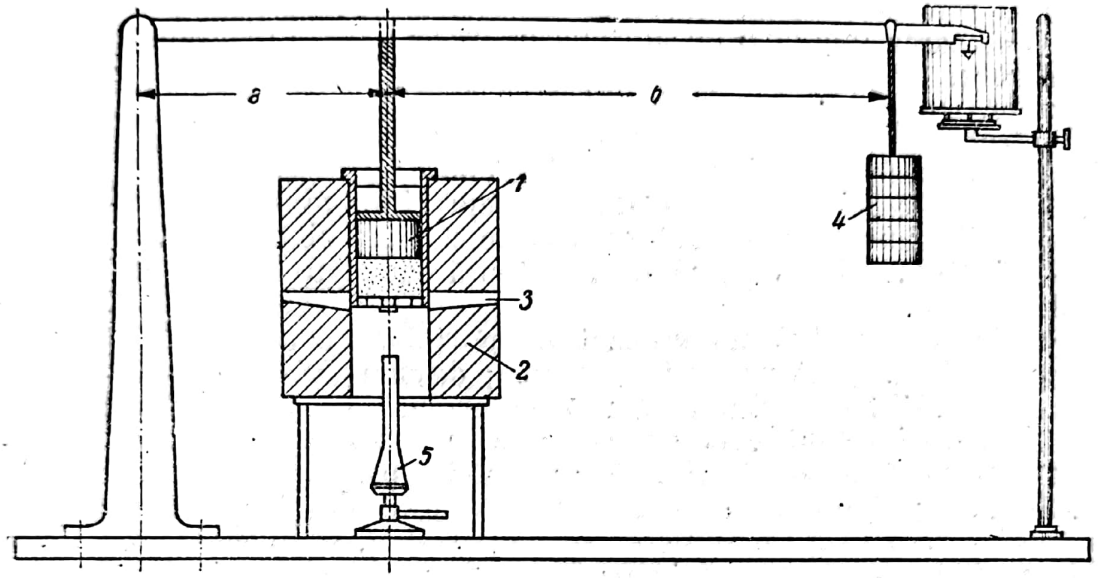


Fig. 60. Aparat pentru determinarea presiunii exercitată de cărbunii supuşi cocsificării:
1 — piston de şamotă; *2* — cilindru de şamotă; *3* — deschidere pentru ieşirea gazelor; *4* — contragreutate; *5* — bec.

de azbest pe fundul găurit al creuzetului şi un cilindru făcut dintr-o foaie de azbest de circa 200 mm lungime şi 55 mm lăţime. Înălţimea stratului de cărbune trebuie să fie de 37 mm, ceea ce corespunde la 740—750 kgf/m³ cărbuni uscaţi. Se îndoaie partea de hîrtie de azbest ce trece de înălţimea cărbunilor, peste cărbuni; deasupra se mai pun încă două discuri de hîrtie de azbest, astfel încît proba de cărbuni să fie complet închisă în hîrtia de azbest. Se şterge curat cilindrul şi se aşază, deasupra, capul de silimanit (şamotă), cu proeminenţele deasupra, şi apoi pistonul, astfel încît găurile pistonului să fie în dreptul spaţiilor libere de pe silimanit. Cilindrul pistonului vine astfel exact în dreptul marginii superioare a cilindrului de metal. Se aşază pîrghia pe piston, astfel încît raportul dintre distanţa de la punctul de reazem al pîrghiei pînă la punctul de fixare al greutăţii de supraîncărcare, *a*:*b*, să fie exact 1:3.

Creuzetul de oţel este astfel aşezat pe inelul de şamotă al cuptorului încît flacăra becului să bată numai pe fund, nu şi pe pereţii laterali. Eventualul spaţiu liber dintre inelul de şamotă al cuptorului şi creuzet se umple cu hîrtie de azbest. Căldura va fi transmisă astfel, de jos în sus, numai prin conductivitate, iar cocsificarea se produce în linie dreaptă, în straturi paralele, de jos în sus. Gazele de cocsificare trec parţial prin cele patru deschideri laterale ce se află în inelul de şamotă, o dată cu gazele flăcării; o altă parte din gazele de cocsificare ies afară prin spaţiul liber dintre pereţii creuzetului şi corpul de silimanit.

Scanned with OKEN Scanner

Încălzirea se face cu un bec Teclu, la o presiune a gazului de 35 mm col. apă, puterea calorifică a gazului fiind de circa 4 200 kcal/m³N. Distanța de la gura becului la fundul creuzetului trebuie să fie de circa 6—7 cm, iar între fundul creuzetului și vîrful conului, 1 mm.

După ce se așază pîrghia pe piston, se atîrnă și greutatea de supraîncărcare de 10 kg; la un raport de 1:3 corespunde o presiune de 1 kgf/cm², exercitată asupra cărbunilor. Pentru a se putea studia cărbunii și la presiuni mai mici, greutatea de supraîncărcare este divizată în cinci părți egale, fiecare corespunzătoare unei presiuni de 0,2 kgf/cm² cărbune.

După așezarea greutății de supraîncărcare se fixează diagrama pe cilindrul de înregistrare, astfel încît vîrful peniței să se afle pe linia și punctul zero. Se încălzește. După 4 ore operația este terminată.

Cilindrul de înregistrare face o rotație completă în 4 ore, iar variația de volum este astfel înregistrată pe diagramă.

3. *Cifra de cocsificare* (aglutinare) reprezintă presiunea ce suportă un cocs obținut dintr-un amestec determinat de cărbuni și nisip. Cărbunii ce nu pot fi cocsificați nu dau cocsuri de rezistență sau dau cocsuri de rezistență extrem de redusă.

Operația se face într-un creuzet de porțelan cu capac găurit.

Nisipul utilizat pentru amestec este nisip de cuarț, spălat cu acid clorhidric și apă și calcinat. El trece prin sita de 225 ochiuri/cm², pe sita de 335 ochiuri/cm². Cărbunii preparați pentru cercetare trec prin sita de 860 ochiuri/cm².

Se amestecă, timp de 6 min, 85 g nisip și 5 picături de glicerină, într-o capsulă. Se adaugă 5 g cărbune și se amestecă din nou 6 min. Din amestecul obținut se cîntăresc 18 g într-un creuzet de porțelan, se nivelează cu o vergea de tablă, pentru a avea suprafața perfect orizontală, și se presează exact 30 s cu o presiune de 6 kg (pistonul aparatului și greutatea fixată cu alice trebuie să fie în total de 6 kg).

În modul acesta se prepară cinci probe din amestecul pregătit ca mai sus.

Creuzetul se introduce într-un cuptor de șamotă încălzit la 950—1 000°C. Cocsificarea se termină cînd flacăra de deasupra devine albastră, ceea ce se întîmplă după circa 3 min.

Se scoate creuzetul și se lasă să se răcească, pe o placă de azbest, cel puțin 4 ore; se scoate cocsul, se pune între două plăci de cauciuc tare și se supune la compresiune. Se lasă să se scurgă atîtea alice pînă ce cocsul este complet spart. Greutatea alicelor, raportată la probă, dă cifra de cocsificare.

Rezultatele la cele cinci probe trebuie să difere cu cel mult 10% unul de altul; se consideră media lor.

Comisia internațională recomandă indicele Roga.

4. *Punctul de înmuiere* arată temperatura la care începe plastifierea cărbunelui și viteza de plastifiere. Ea este interesantă pentru stabilirea începutului zonei mijlocii de degazare, necesară, mai departe, la stabilirea condițiilor de cocsificare a cărbunilor. Zona medie de degazare se cuprinde între începutul de plastifiere și încetarea sa. Încetarea zonei de plastifiere se stabilește cu ajutorul curbei de plastifiere.

Pentru determinarea punctului de înmuiere a unei probe, se pastilează 3 g din cărbunii preparați pentru analiză și uscați la aer. Pastila (de 13 mm diametru și 19 mm înălțime) se așază pe un suport, în cuptorul electric (fig. 61) iar deasupra ei, exact la mijloc, se potrivește vîrful unei vergele-piston, care are un termoelement în interior. Capătul superior al vergelei este prevăzut cu o greutate care corespunde, printr-un fir, cu o contragreutate ce trece peste roata aparatului, formată dintr-un vas cu alice. Pistonul și greutatea de

Scanned with OKEN Scanner

deasupra cărbunilor trebuie să fie cu 500 g mai mare ca aceea a contragreutății.

Pe roata mare a aparatului se mai află și firul ce leagă peniță de înregistrare, care înregistrează pe o diagramă mișcările vergelei ce apasă pe cărbuni.

Încălzirea cuptorului se conduce astfel — cu ajutorul rezistenței electrice — încît în primele 20—30 min să se ajungă la 300°C, după care se va încălzi cu 5—10°C/min.

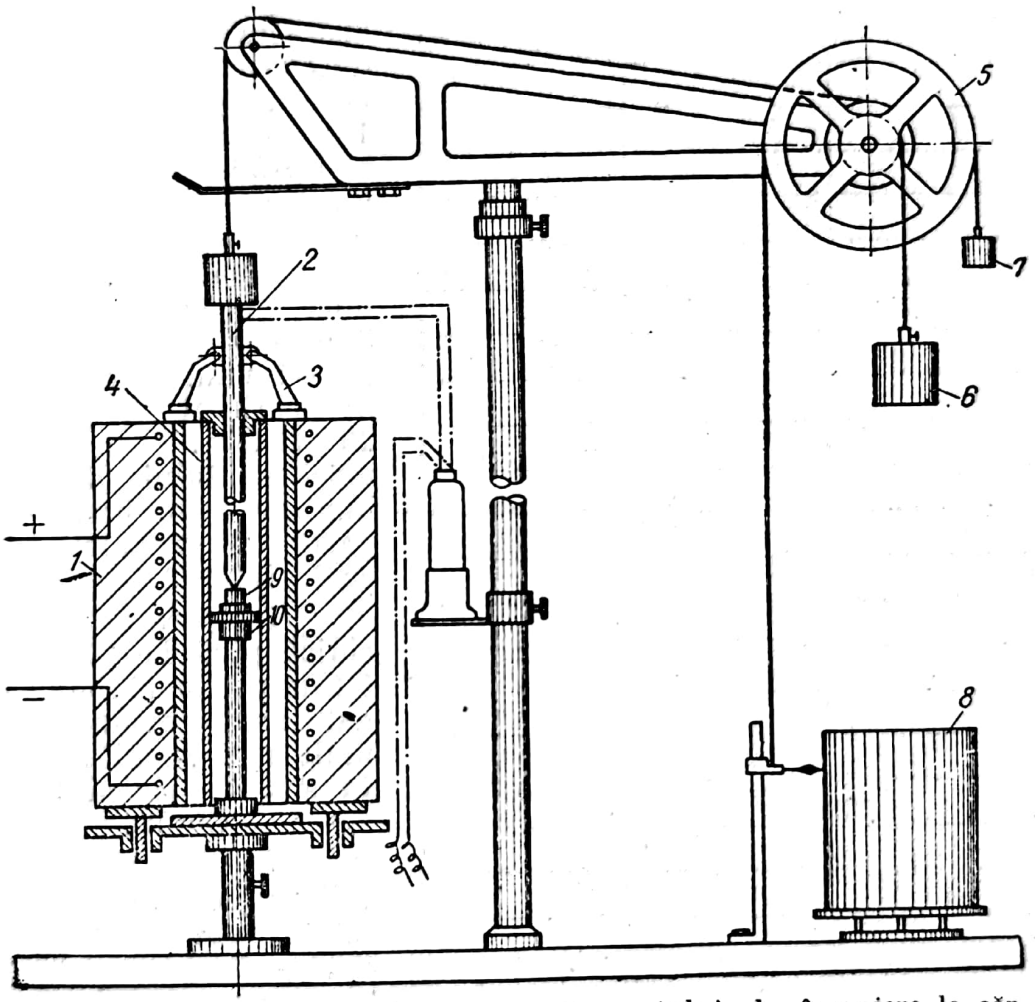


Fig. 61. Aparat pentru determinarea începutului de înmuiere la cărbuni cocsificabili:

1 — cuptor electric; *2* — vergea-piston cu termoelement; *3* — ghidaj; *4* — tub de oțel; *5* — roată; *6* — greutate; *7* — contragreutate; *8* — tambur de înregistrare; *9* — brichetă de cărbune; *10* — suportul brichetei.

Mișcarea vergelei-piston se înregistrează pe diagrama de pe cilindrul de înregistrare; prima cădere a curbei arată începutul de plastifiere. Alura curbei dă o privire asupra plasticității cărbunilor.

5. *Curba de plastifiere și alura de degazare* arată atît rezistența interioară a materialului plastifiat — ceea ce influențează direct însușirile cocsului ce va rezulta — cît și finalul plastifierii și deci începutul de formare a cocsului. Începutul de plastifiere, stabilit de punctul de fuziune al cărbunilor, și începutul de solidificare, stabilit prin finalul curbei de plastifiere, formează zona mijlocie de degazare a cărbunilor studiați. Alura de degazare, importantă

pentru cunoaşterea modului cum se va face cocsificarea, are nevoie de aceste două determinări, care fixează zona medie de degazare.

După cum se vede în diagrama din fig. 62, un cărbune bun pentru cocs, dacă are o cifră de cocsificare bună, trebuie să aibă materiile volatile eliminate în cele trei perioade de degazare cuprinse în zona haşurată. Cu cît zona medie este mai mare şi zona posterioară de degazare mai mică, cu atît cocsul obţinut va fi mai bun. Alura curbei de plastifiere se stabileşte în diferite moduri. În aparatul din fig. 63, în tubul de cuarţ efilat la partea inferioară, de 37 cm lungime şi de 15—16 mm diametru interior, se introduce întîi azbest, pentru a astupa partea inferioară, iar peste azbest grăunţi de şamotă, mai mari, apoi grăunţi mai mici şi în mijlocul tubului 3 g cărbuni de granulaţie 0,5—1 mm, înălţimea coloanei de cărbuni fiind de circa 25—27 mm. Se aşază vîrful termoelementului deasupra cărbunilor şi se umple mai departe cu granule de şamotă, ca în figură.

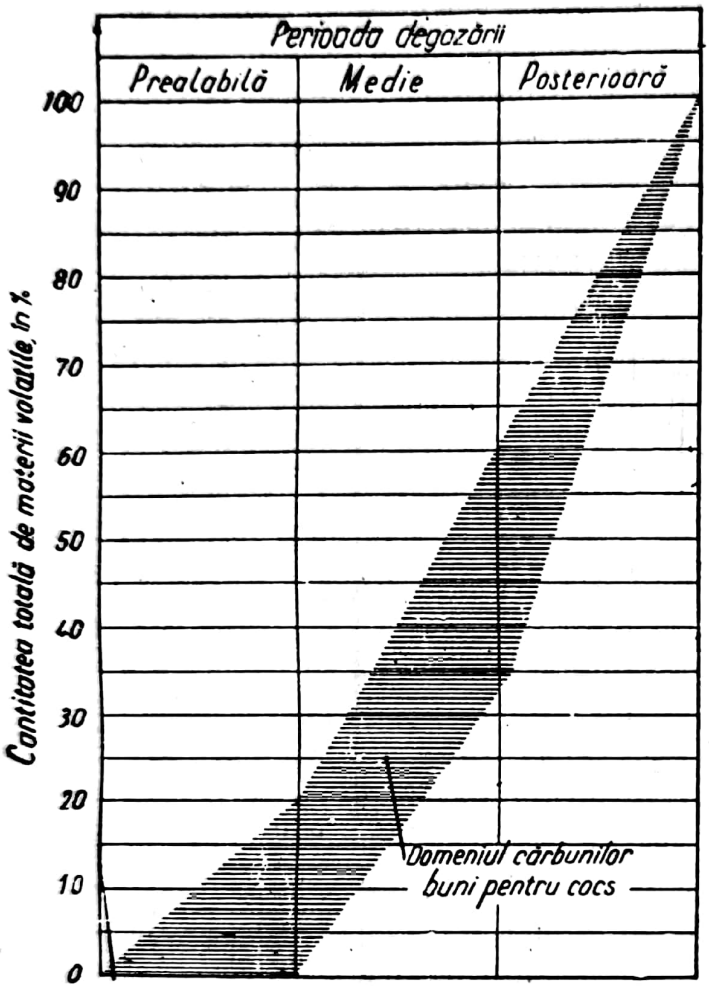


Fig. 62. Zone de degazare.

Temperatura cuptorului se ridică pînă la 300°C, cu circa 5°C/min. La cărbunii uşor oxidabili se recomandă o încălzire mult mai rapidă. De la 300°C în sus se ridică temperatura cu 2—3°C/min.

În timpul operaţiei se trimite un curent de azot (de la un tub cu azot) printr-un flowmetru, încît să treacă 20 cm³/min; la fiecare 5 min se notează presiunea, în mm col. apă. Rezistenţa pe metru, r, la fiecare temperatură, se calculează din formula:

$$r = \frac{ps}{Vh}, \qquad (30)$$

în care:

p este presiunea, în mm col. apă;
s — secţiunea cărbunilor, în mm²;
V — volumul de gaz la 15°C şi 760 mm col. mercur, în cm³/min;
h — înălţimea cărbunilor, în mm.

Pentru simplificare, este de ajuns să se stabilească curba de plastifiere direct din presiunea citită.

Diagrama din fig. 64 arată curba de plastifiere şi alura de degazare.

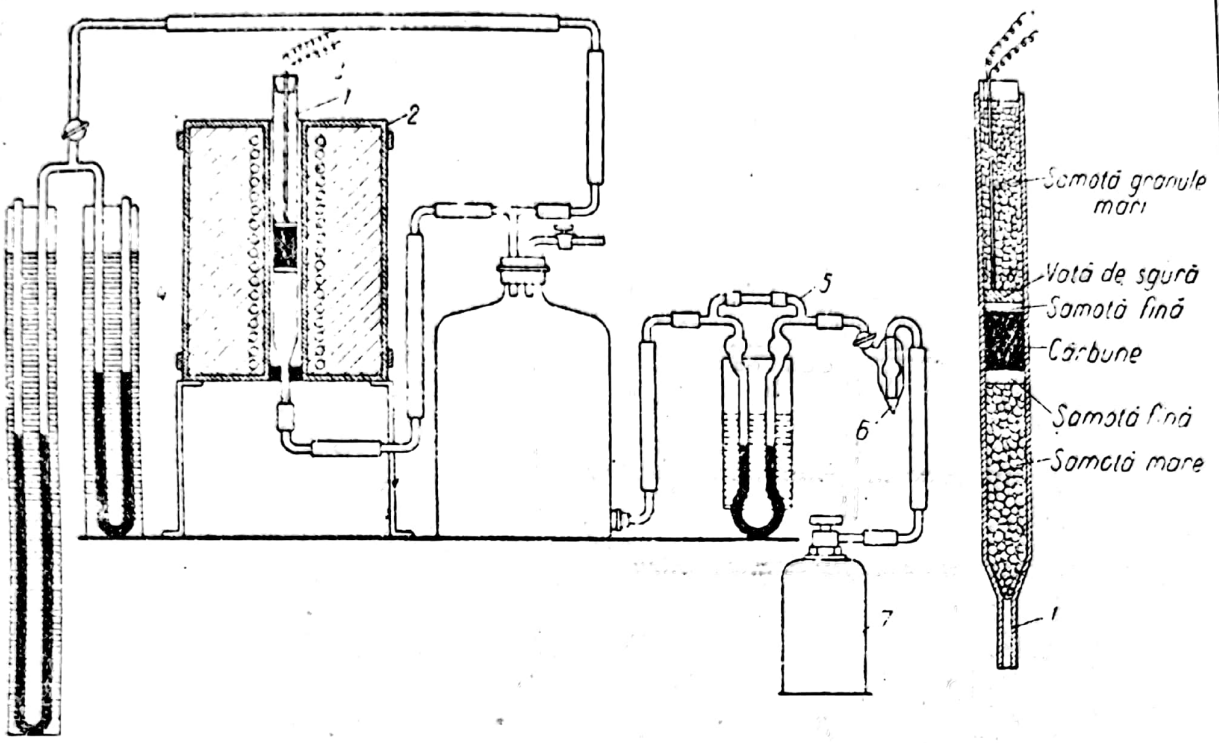


Fig. 63. Aparatul pentru determinarea curbei de plastifiere — Foxwell: *1* — tub de cuarț; *2* — cuptor electric; *3* — termoelement; *4* și *5* — manometre; *6* — numărător de bule; *7* — vas cu azot.

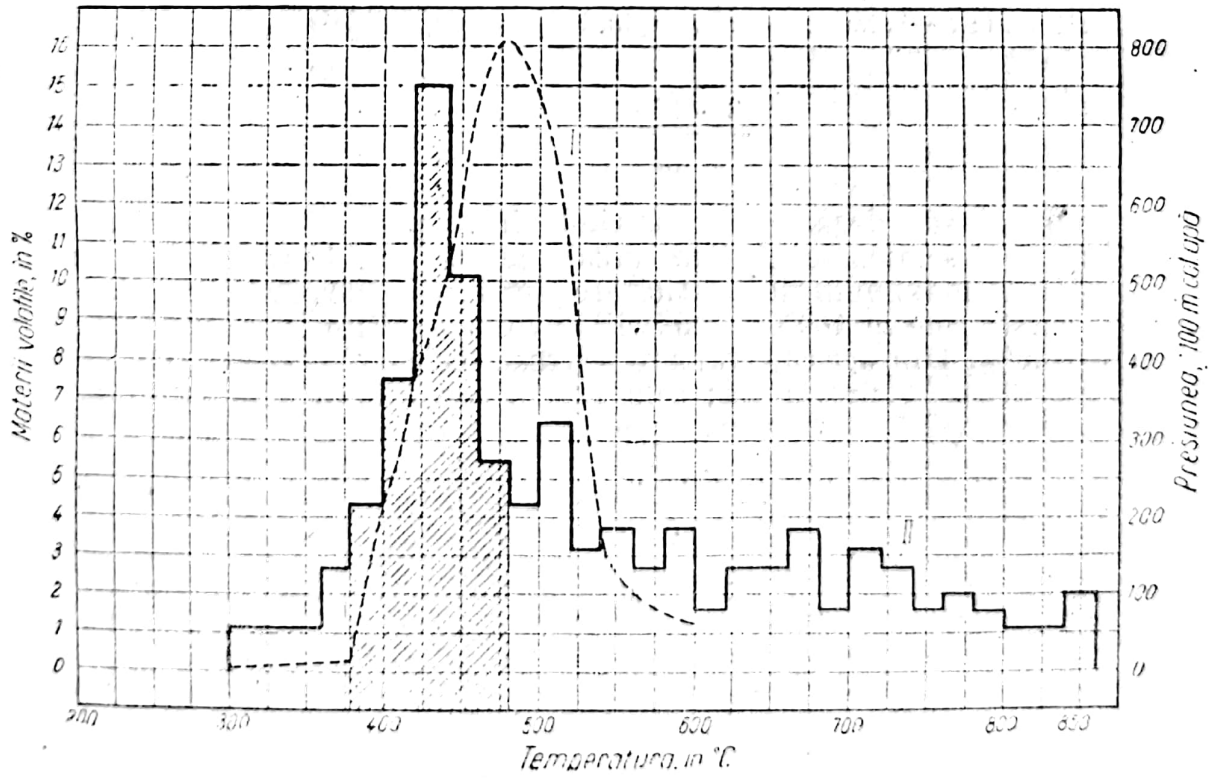


Fig. 64. Curba de plastifiere ---- și alura de degazare—.

Pentru determinarea alurii de degazare se foloseşte aparatul arătat în fig. 65. La un capăt al pîrghiei unei balanţe Mohr-Westphall se fixează un fir de platină prevăzut cu un coşuleţ de susţinere pentru creuzetul de platină. În creuzetul de platină se cîntăresc 5 g cărbuni pulverizaţi şi uscaţi şi se fixează capacul găurit. Creuzetul se aşază în coşuleţul balanţei şi i se face echilibrul. Cu un cuptor electric se potriveşte astfel încălzirea încît temperatura de 200°C să fie atinsă în 10 min, de la 200 la 300°C temperatura să crească cu 5°C/min, de la 300 la 600°C cu 2,5°C/min, de la 600 la 800°C cu 5°C/min.

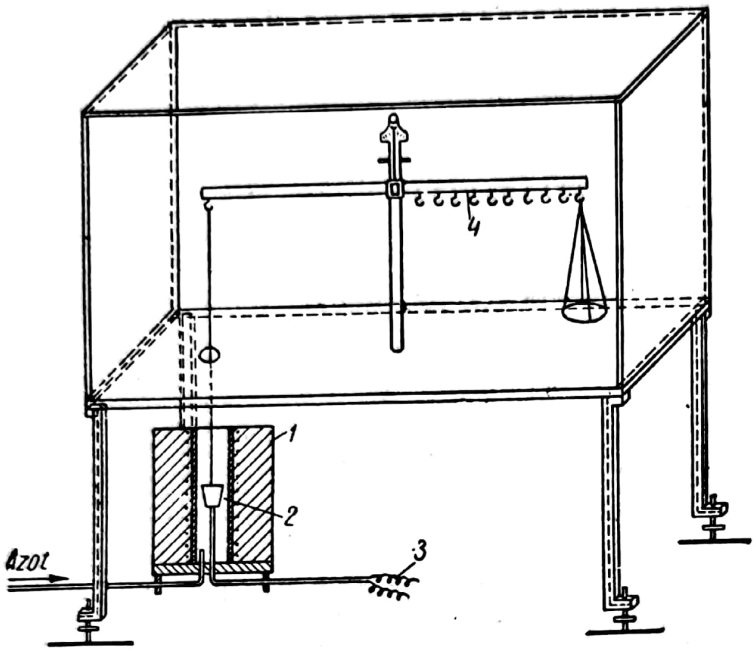


Fig. 65. Aparat pentru stabilirea alurii de degazare: *1* — cuptor electric; *2* — creuzet de platină; *3* — termoelement; *4* —balanţă Mohr-Westphall.

Pentru calculare se determină procentul de materii volatile pînă la temperatura de înmuiere (determinată de aparatul de studiat punctul de înmuiere la cărbuni). Ca exemplu, să se considere 390°C drept punct de înmuiere. La această temperatură se presupune că s-au degajat 3% materii volatile din totalul materiilor volatile, care, în exemplul considerat este de 32,5%; deci, materiile volatile din degazarea prealabilă reprezintă:

$$\frac{3 \cdot 100}{32,5} = 9,2\%.$$

Zona medie de degazare se cuprinde între punctul de înmuiere şi cel de solidificare al semicocsului. Pentru calculare se caută procentul de materii volatile pînă la maximum de plasticizare (după curba de plastifiere). De exemplu, dacă acesta este la 460°C, materiile volatile citite la această temperatură sînt 16,8%. Din această valoare se scad cele 3% materii volatile din perioada de degazare prealabilă; cele 13,8% care rămîn reprezintă, faţă de 32,5% materii volatile totale:

$$\frac{13,8 \cdot 100}{32,5} = 42,4\%.$$

Zona posterioară de degazare se reprezintă prin diferenţa pînă la 100.

O metodă plastometrică foarte răspîndită în U.R.S.S. a fost elaborată de L. M. Sapojnikov şi colaboratorii săi. În această metodă, cărbunele sau şarja se caracterizează prin doi indici: grosimea stratului plastic, y (în mm), şi mărimea scăderii finale a curbei care exprimă presiunea de umflare, sau tasarea plastometrică, x (în mm). Această metodă permite a se exprima capacitatea de cocsificare a cărbunilor sau a amestecurilor diferitelor şarje, prin cifre. Fig. 66 reprezintă schema aparatului.

Scanned with OKEN Scanner

Cocsificarea are loc într-un cilindru de oţel, cu un diametru de 60 mm, cu fund mobil cu găuri, aflat într-un cuptor electric. Un piston articulat cu o pîrghie primeşte impulsul cărbunilor supuşi cocsificării, iar mişcarea se înscrie pe un tambur. Un ac plastometric gradat intră de asemenea în pahar şi, prin mişcarea sa în stratul plastic al cărbunelui, indică grosimea stratului plastic.

Pe baza indicilor plastometrici şi a datelor obţinute din studiul proprietăţilor cocsifiante ale cărbunilor s-a alcătuit, în U.R.S.S., o clasificare tehnologică a cărbunilor. Cărbunii pot fi împărţiţi în cîteva grupe, în raport cu valorile lui x — tasare şi y — stratul plastic.

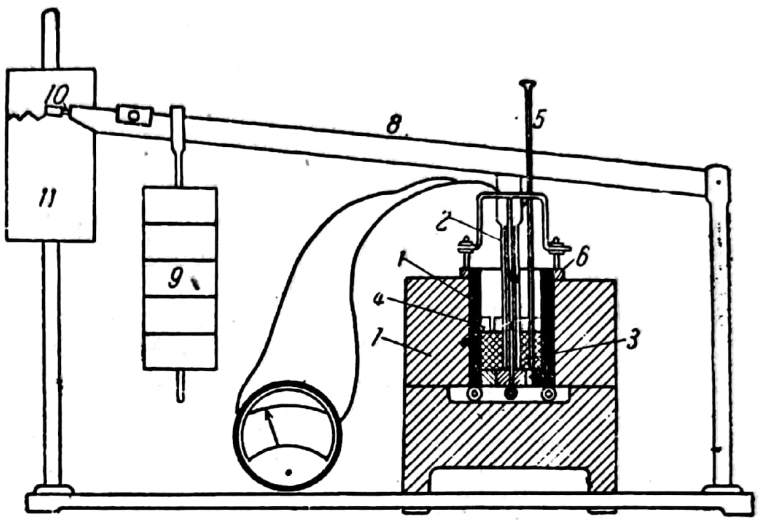


Fig. 66. Plastometrul Sapojnikov:
1 — cilindru de oţel; *2* — loc pentru tocul termoelementului; *3* — termoelement; *4* — piston; *5* — plastometru; *6* — nivelul zero; *7* — cuptorul electric; *8* — pîrghia pistonului; *9* — greutate; *10* — ac; *11* — tambur de înregistrare.

6. *Cocsificarea propriu-zisă* este operaţia directă de obţinere a cocsului. Timpul de cocsificare este dedus din felul cum s-a comportat cărbunele la degazare. Cu cît zona medie de degazare a fost mai mică şi zona posterioară mai mare, cu atît se va cocsifica într-un timp mai scurt pentru a se obţine un cocs bun. Dimpotrivă, dacă zona medie de degazare a fost mai lungă şi zona posterioară mai scurtă, timpul de cocsificare va fi mai lung. De asemenea, după felul degazării se stabileşte şi necesitatea tasării prealabile.

Cărbunii cu zona medie de degazare mică şi cu zona posterioară de degazare mare trebuie tasaţi şi umectaţi înainte de cocsificare.

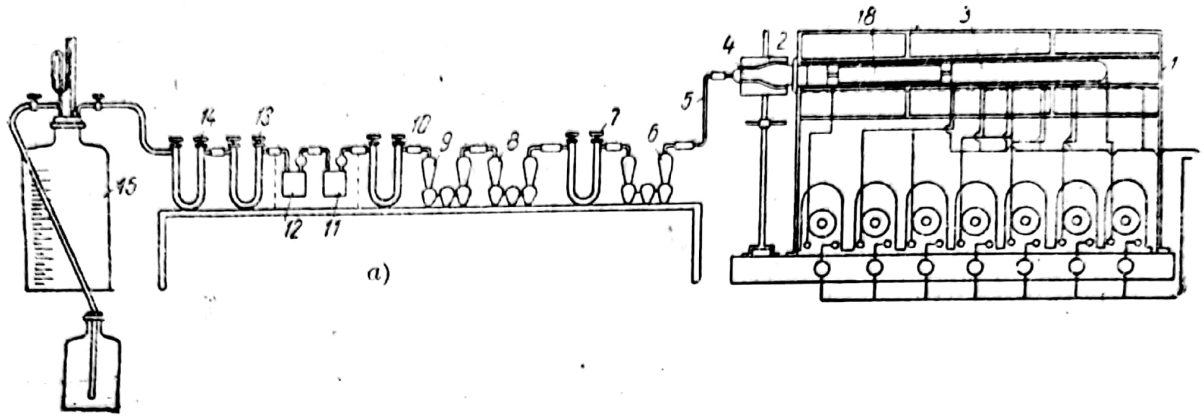
Cocsificarea propriu-zisă a 700—900 g cărbuni se face într-o retortă de fier, cilindrică, de 10 cm diametru interior, prevăzută cu un semn pînă la 1 l de la fundul cilindrului. Pe cilindru se fixează un capac cilindro-conic avînd sus o deschidere pentru termoelement şi prevăzut cu tub lateral pentru evacuarea materiilor volatile.

Cărbunii de cocsificat, uscaţi la aer şi măcinaţi astfel încît să dea 20% între 2 şi 3 mm şi 80% mai puţin de 2 mm, se introduc în cilindru, pînă la semn.

Condiţiile de cocsificare se deduc din determinările anterioare. Se fac diferite încercări. Dacă cocsul este prea poros, se încearcă cu 10—12% adaos de apă (inclusiv umiditatea cărbunilor) şi se tasează; se măreşte astfel numărul de kilograme pe metrul cub de încărcătură. Se fac şi încercări fără adaos de apă şi fără tasare sau încercări cu amestecuri de cărbuni, sau cu cărbuni cu adaosuri degresante de semicocs etc.

Retorta astfel umplută şi prevăzută cu un termoelement, al cărui vîrf intră pînă la mijlocul masei de cărbuni, se introduce în cuptorul electric încălzit în prealabil pînă la 700°C. Produsele de distilare se aspiră cu o pompă de vid, prin intermediul unui vas de trompă. După cocsificare se răceşte retorta (se cufundă în apă rece) şi se deschide. Cocsul rezultat este pregătit pentru proba rezistenţei. Trebuie notat dacă este poros şi dacă cade în bucăţi mari.

Scanned with OKEN Scanner



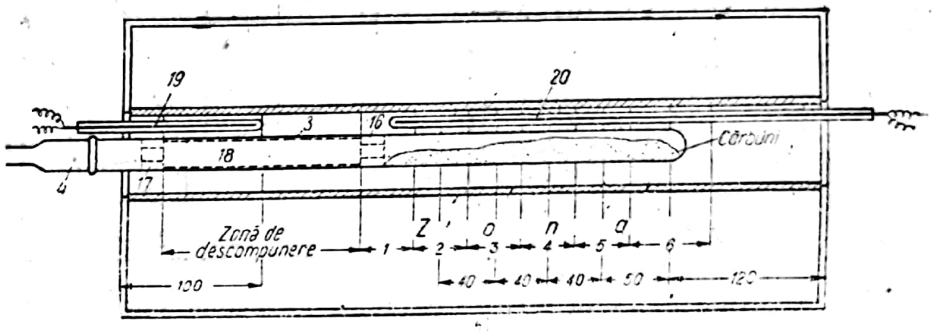


Fig. 67. Aparatul pentru stabilirea randamentelor de subproduse rezultate la cocsificarea cărbunilor:
a — aparatul propriu-zis; *b* — detaliile pregătirii tubului de cuarț și zonele lui de încălzire:
1 — cuptor electric; *2* — bloc de aluminiu; *3* — tub de cuarț; *4* — tub pentru gudron; *5* — tub pentru naftalină; *6* — vas Geissler cu acid sulfuric; *7*, *10*, *13*, *14* — tuburi în U cu clorură de calciu; *8* și *9* — vas Geissler cu hidroxid de sodiu; *11* și *12* — vase spălătoare cu ulei; *15* — rezervor de gaz; *16* și *17* — dopuri de azbest; *18* — tub de silimanit; *19* și *20* — termoelemente.

7. *Rezistența cocsului* se determină în laborator, asupra probei rezultate din operația de cocsificare propriu-zisă. Se sparg bucăți de mărime cuprinsă între 15 și 20 mm, se cîntăresc exact 100 g, se dau la tamburul de rezistență de laborator, timp de un minut (17 rot/min), și apoi se trec prin sită stabilindu-se procentul de cocs > 10 mm, > 3 mm, > 1 mm și restul de pulbere. Un cocs bun dă, la proba de rezistență, cel puțin 80% > 10 mm și cît mai puțin (1—6,5%) < 1 mm.

8. *Randamentul în subproduse* exprimă randamentele în gudroane, gaze, amoniac etc.

Randamentele în gaze și produse secundare, într-o cocsificare, depind de natura cărbunelui, dar și de modul cum se face cocsificarea. Pentru determinare se folosește dispozitivul arătat în fig. 67.

Un tub de cuarț, închis la un capăt, de 14—15 mm diametru și 550 mm lungime, se umple cu 20 g cărbuni pulverizați, pe o lungime de circa 230 mm.

După cărbuni se pune un dop de azbest bine înfundat și găurit, urmat de un tub de silimanit, de 140 mm lungime. La capătul deschis al tubului de cuarț se pune tubul de gudron al cărui șlif pășuiește în tubul de cuarț de pirogenare. Tubul de gudron este umplut cu vată de azbest; el se introduce într-un bloc de aluminiu ce se încălzește la 110°C, pentru a ușura condensarea gudronului și a împiedica condensarea apei. În gudron mai rămîn și sărurile de amoniu (clorură de amoniu), care se determină deosebit de amoniac. La tubul de gudron se atașează tubul de naftalină în formă de S, în care, prin răcire bruscă, se depune naftalină și gudronul antrenat.

Scanned with OKEN Scanner

Urmează aparatul Geissler, cu 5 cm^3 H_2SO_4 şi puţină apă colorată cu cîteva picături de metiloranj, apoi un tub în U, cu clorură de calciu. În acidul sulfuric se reţine amoniacul volatil şi apa de distilare. Urmează apoi două aparate Geissler cu soluţie de KOH 1 : 3 pentru fixarea bioxidului de carbon şi a hidrogenului sulfurat (eventual şi puţin cian), apoi iar un tub cu clorură de calciu. Mai departe, pentru spălarea benzenului din gaze, se pun două vase spălătoare cu ulei mineral aşezate într-un alt vas cu gheaţă şi, în sfîrşit, un tub de siguranţă cu clorură de calciu. Gazele purificate de produse secundare se prind într-un rezervor cu apă; se va citi temperatura şi presiunea, stabilindu-se cantitarea de gaze.

Operaţia se conduce astfel: tubul de cuarţ se introduce în cuptorul electric, se leagă cu restul aparaturii şi se controlează etanşeitatea. Se încălzeşte blocul de aluminiu al tubului de gudron, şi apoi zona de cracare unde se află tubul de silimanit astfel, încît în 30 min zona să ajungă la 750°C. Se menţine această temperatură timp de 5 min. După aceea se încălzeşte şi zona a doua, astfel ca să atingă 800°C în circa 25 min, după care se mai ţine încă 5 min la această temperatură; se trece apoi la încălzirea zonei a treia. Măsurarea temperaturii se face cu un termoelement mobil ce se plimbă de-a lungul tubului de cuarţ.

Toate zonele următoare se încălzesc ca şi zona a doua. Sfîrşitul cocsificării se observă, după încălzirea ultimei zone, printr-o scădere accentuată a cantităţii de gaz format. Cocsificarea durează, în total, circa 3½ ore.

Se va avea grijă ca în timpul încălzirii zonelor ulterioare, zonele anterioare să-şi păstreze temperatura.

9. *Carboxireactivitatea cocsului* exprimă, prin procentul de bioxid de carbon susceptibil de a fi redus în oxid de carbon, gradul de grafitare al cocsului în procesul de cocsifiere. Cocsurile prea mult grafitate au o carboxireactivitate redusă; deci, nu pot fi utilizate ca materiale reductoare în siderurgie.

Determinarea carboxireactivităţii unui cocs se face cu dispozitivul prezentat în fig. 68. Tubul de cuarţ, cu o încărcătură de 34 g cocs uscat, de granulaţie 0,5—1 mm, se introduce în cuptorul încălzit în prealabil la 950°C, încît cocsul să fie într-o zonă încălzită cît mai uniform. După introducerea tubului de cuarţ se reglează încălzirea astfel, încît după 15 min cocsul să atingă temperatura de 950°C. Se trimite apoi un curent de bioxid de carbon, timp de 5 min, pentru evacuarea aerului, fără a lega vasul de recepţie pentru gaze. După evacuarea aerului din aparat se recepţionează, timp de 10 min, amestecul de bioxid de carbon şi oxid de carbon şi apoi se analizează în aparatul Orsat.

Atît în timpul evacuării aerului, cît şi în timpul operaţiei de determinare a carboxireactivităţii, se menţine constantă atît viteza de scurgere a gazului (la 1,8 l CO_2 scurse în timp de 10 min), cît şi temperatura (la 950°C). După prima operaţie (de 10 min) se trece din nou, timp de 10 min, un curent de bioxid de carbon şi se analizează amestecul de bioxid de carbon şi oxid de carbon. Operaţia se repetă de cinci ori.

Din cantitatea de bioxid de carbon şi oxid de carbon se calculează procentul de CO în CO_2 din formula:

$$\%CO = \frac{CO}{CO_2 + \frac{1}{2} CO} \cdot 100.$$

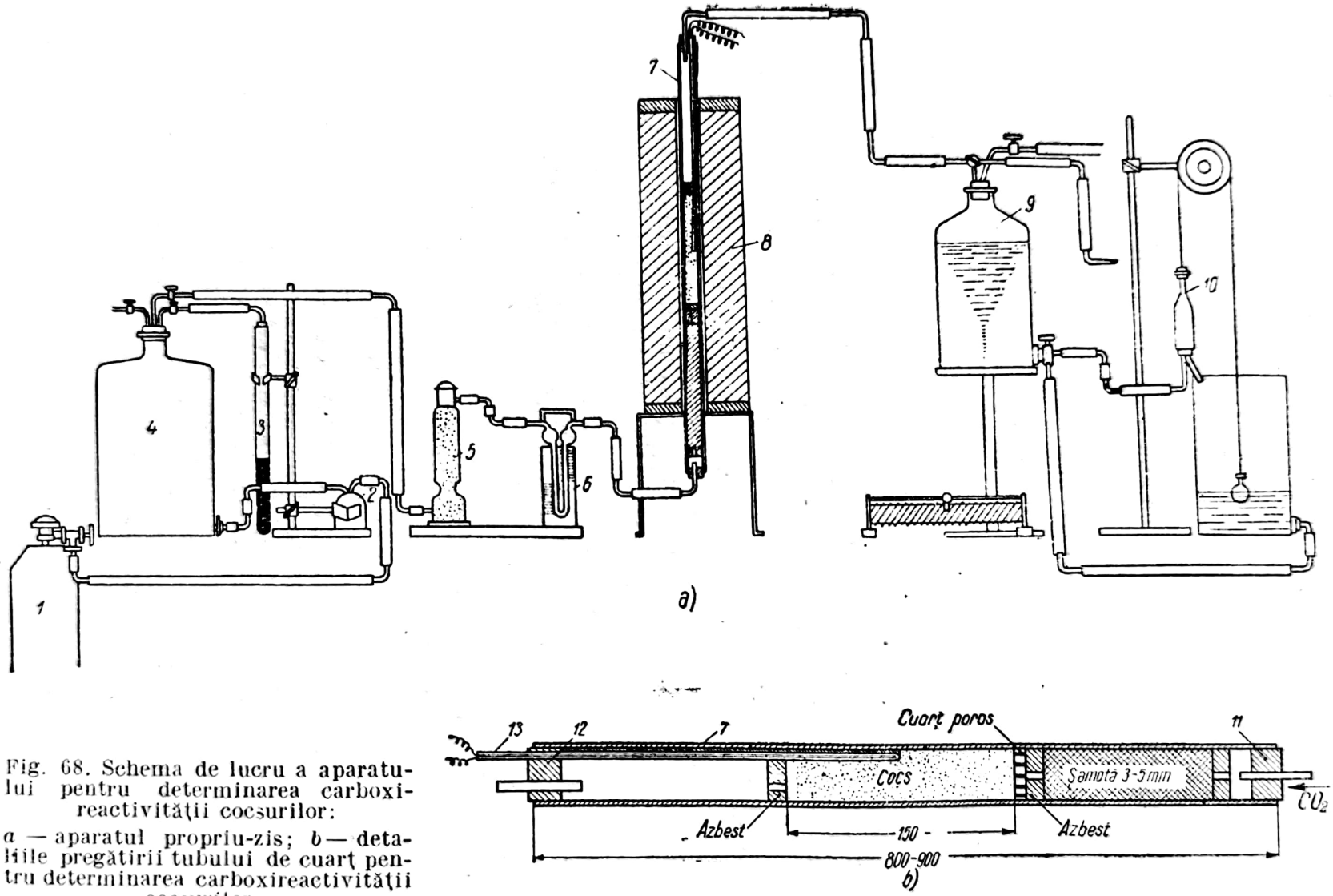


Fig. 68. Schema de lucru a aparatului pentru determinarea carboxireactivității cocsurilor:

a — aparatul propriu-zis; *b* — detaliile pregătirii tubului de cuarț pentru determinarea carboxireactivității cocsurilor:

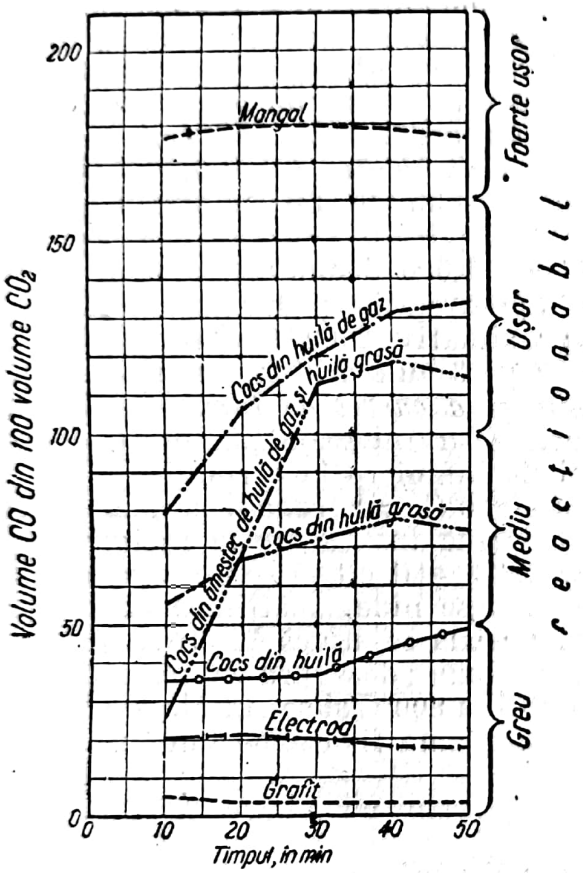
1 — tub de bioxid de carbon; *2* — numărător de picături; *3* — ventil de presiune; *4* — vas pentru egalizarea presiunii; *5* — vas de uscare; *6* — flowmetru; *7* — tub de cuarț; *8* — cuptor electric; *9* — vas de recepție pentru gaze; *10* — dispozitiv pentru luare de probe de gaz la presiune normală.

Scanned with OKEN Scanner

Se va ţine seama că, dacă cocsul arde complet, toată cantitatea de bioxid de carbon se reduce în oxid de carbon.

După diagrama din fig. 69 se poate aprecia un cocs din punctul de vedere al carboxireactivităţii lui.

10. *Conductivitatea electrică* a cocsului este o probă care merge paralel sau poate înlocui proba de carboxireactivitate a acestuia. Într-adevăr, cu



Fig, 69. Zonele de carboxireactivitate pentru diverse cocsuri.

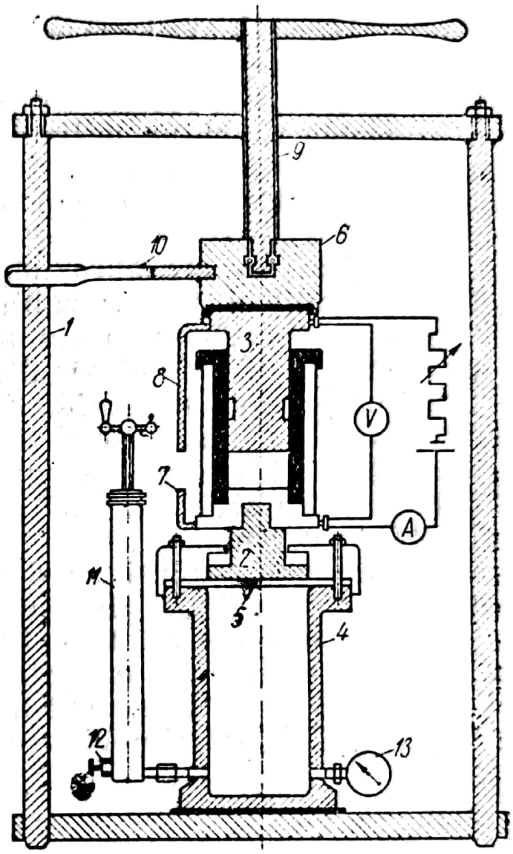


Fig. 70. Aparat pentru determinarea conductivităţii electrice a cocsurilor: *1* — cilindru izolator; *2* — piston inferior; *3* — piston superior; *4* — cilindru de oţel; *5* — membrană de cauciuc; *6* — presă cu ghivent; *7* şi *8* — dispozitive de măsurat; *9* — capul pistonului; *10* — furcă; *11* — pompă cu ulei; *12* — ventil; *13* — manometru.

cît un cocs este mai grafitat, cu atît prezintă o conductivitate electrică mai bună şi o carboxireactivitate mai redusă; dimpotrivă, cocsurile reactive se dovedesc a fi foarte puţin grafitate.

Pentru determinarea conductivităţii electrice a pulberii de cocs se foloseşte aparatul arătat în fig. 70. El se compune dintr-un cilindru de oţel umplut cu glicerină, prevăzut cu un manometru legat de o pompă. Pistonul primeşte presiunea printr-o membrană de cauciuc. Pulberea de cocs se află între cele două pistoane. Pereţii presei sînt formaţi dintr-un cilindru izolator.

10 g pulbere uscată de cocs cuprinsă între sitele de 4 900 şi 10 000 ochiuri/cm² se toarnă cu îngrijire în cilindrul izolator. Prin bătăi uşoare în mantaua de izolare şi lăsarea şi ridicarea repetată a pistonului superior se nivelează şi se tasează pulberea de cocs. La aşezarea definitivă a pistonului

superior se va avea în vedere ca dispozitivele de măsurat să se afle exact unul în dreptu celuilalt. Se aduce apoi aparatul sub presa cu ghivent. Ventilul pompei de ulei rămîne închis tot timpul. Pulberea de cocs se supune apoi unei apăsări de 150 kgf/cm². Nu trebuie mişcat capătul pistonului superior, prin furcă, aceasta din urmă servind ca fixator; de asemenea, se va avea grijă ca în timpul presării să nu se răsucească dispozitivul care formează pistonul superior. Presiunea exercitată de pulberea de cocs se citeşte pe manometru; ea reprezintă 1/4 din presiunea exercitată pe pulberea de cocs, corespunzător raportului de 1 : 4 ce există între suprafeţele de bază ale celor două pistoane. O dată realizată presiunea, se leagă milivoltmetrul şi miliampermetrul. La măsurarea efectuată la cocsuri de temperatură înaltă sau la grafit, se foloseşte un miliampermetru şi un milivoltmetru cu o scală pînă la 500 milivolţi. Sursa de curent este un acumulator de 2—4 V. Pentru măsurări efectuate în semicocsuri se foloseşte un ampermetru pînă la 10 miliamperi şi un voltmetru pînă la 25 V.

Cocsul grafitat are aproximativ 600—1 000 Ωm/mm².
Un cocs mijlociu reacţionabil are aproximativ 1 000—2 000 Ωm/mm².
Cocsul uşor carboxireactiv are aproximativ 2000 Ωm/mm².
Un semicocs are foarte mult, chiar peste un milion Ωm/mm².

11. *Determinarea punctului de topire şi a curbei de înmuiere la cenuşă* este una din cele mai uzualte determinări. Aparatul seamănă, în bună parte, cu cel folosit la determinarea punctului de înmuiere la cărbuni.

Cărbunele se arde, în mufă, la 750—800°C, iar cenuşa se macină la o granulaţie sub 0,2 mm, după care se mai ţine încă 3 ore la incinerare. Ea se amestecă apoi cu o soluţie de dextrină (2%), atît cît să se umezească puţin, şi se pune în presa de pastilat, ca să se îndese bine. Înălţimea pastilei este de 10 mm, iar diametrul tot de 10 mm. Pastila se usucă la etuvă şi apoi se aşază între două discuri din electrozi de cărbune; deasupra se pune pistonul. Totul se pune în cuptorul încălzit în prealabil la 800°C şi se încălzeşte cu alura de 10°C /min. Curba se înregistrează pe diagrama fixată pe tamburul de înregistrare.

d) **Tehnica cocsificării**

Uzina de cocs are ca obiectiv principal fabricarea cocsului metalurgic sub cele două aspecte: cocs de siderurgie şi cocs de turnătorie, fabricate în aceleaşi tipuri de camere de cocsificare.

α) **Camerele de cocsificare**. Camerele de cocsificare moderne, în uzinele de cocs, sînt paralelipipedice, construite din cărămizi silica. Între două camere de cocsificare învecinate se află camera de combustie, formată din canale verticale de încălzire, numite *canale de ardere*.

Este de preferat să se scurteze timpul de compacizare al cocsului şi să se mărească capacitatea de încărcare. Scurtarea timpului de compacizare cere însă o mărire de temperatură; cum însă, cînd temperatura camerei depăşeşte 1 200°C, cocsul iese prea mic — ceea ce nu este de dorit în metalurgie — dimensionarea în lăţime adică pe axa pe care se face creşterea de temperatură, va fi limitată. De exemplu, în cuptoarele cu camere de 500 mm lăţime, cocsificarea se termină în 24 ore. În aceleaşi condiţii de încălzire şi cu aceiaşi cărbuni, durata cocsificării într-o cameră de 350 mm lăţime se reduce la 14,7 ore. Numărul de cuptoare pentru 1 000 t/zi cărbune uscat este de 89 pentru camere de 500 mm şi de 64 pentru cele de 350 mm.

Scanned with OKEN Scanner

Durata de cocsificare se calculează, cu aproximaţie, prin relaţia empirică

$$\tau = \frac{l^2}{4\lambda} \cdot \frac{t_v}{t_c}, \qquad (31)$$

în care: τ este durata de cocsificare, în h;
l — lăţimea camerei, în m;
λ — coeficientul de conductivitate termică, în kcal/m·h·grd;
t_v — temperatura în canalele de ardere, în °C;
t_c — temperatura cocsului, în C°.

În general, lăţimea camerelor de cocsificare variază, în practică, între 350 şi 500 mm. Ea este dictată şi de natura cărbunilor supuşi cocsificării, pentru că comportarea lor, în procesul de cocsificare, impune uneori o alură de încălzire mai lentă sau mai accentuată. Lungimea maximă a camerelor este depedentă de bara de descărcare a cocsului — expulsorul — care, la o depăşire de 14,5 m, se îndoaie. Înălţimea lor, în general, se limitează la maximum 4,2 m, deoarece peste această înălţime este greu de realizat o încălzire uniformă a pereţilor.

În tabela 51 sînt indicate dimensiunile principale ale camerelor de cocsificare folosite în U.R.S.S.

Tabela 51. Dimensiunile principale ale camerelor de cocsificare folosite în U.R.S.S.

Volumul util, în m³	Greutatea şarjei uscate, în t	Lungimea utilă, în m	Înălţimea utilă, în m	Lăţimea camerei, în mm	
				partea maşină	partea cocs
20,0	14,7	12,8	3,9	370	430
18,7	14,0	11,9	3,9	380	420
19,6	15,0	12,1	4,0	375	407
19,8	15,4	12,3	4,0	382	432
20,0	15,3	12,3	4,0	375	406

Pentru uşoara descărcare a cocsului produs, camerele sînt ceva mai largi la uşa de descărcare — partea cocs — şi anume cu 5—10 cm faţă de uşa de încărcare — partea maşină.

Sistemele care lucrează fără întrerupere sînt de preferat. Totuşi, dacă pentru uzinele de gaz ele pot fi recomandate, nu se pot utiliza la cocserii, unde cocsul trebuie să aibă însuşiri deosebite în ceea ce priveşte compacitatea şi rezistenţa sa.

Cuptoarele de cocsificare se aşază în baterii ce pot avea 60 şi chiar mai multe camere, astfel încît, între două camere să se găsească vatra cu canalele de ardere pentru încălzire; bateria alcătuieşte un singur bloc stabil, cu izolaţie împotriva pierderilor de căldură, ancorată pe stîlpi pentru solidarizarea întregului bloc, dar ancorat şi individual, pe camere.

Scanned with OKEN Scanner

Pereţii camerelor fiind solicitaţi la temperaturi mari, se construiesc din cărămizi de mare refractaritate; în general, un cuptor de cocsificare este format din aproximativ 4 000 cărămizi cu 200 profile. Materialele refractare utilizate în cocserie sînt fabricate dintr-un amestec de bioxid de siliciu cu argilă sau cu var.

Închiderea camerelor de cocsificare se face cu uşi căptuşite cu material refractar şi prevăzute cu un strat de azbest izolator între capac şi căptuşeală.

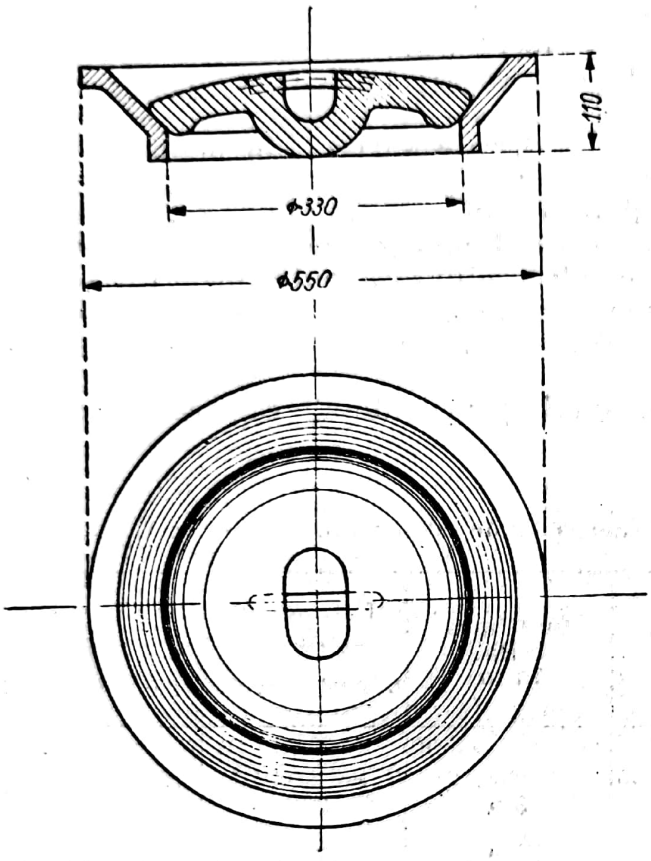


Fig. 71. Capacul orificiului de încărcare pe sus.

Camerele pot fi încărcate pe sus, pe podul de deasupra bateriei (fig. 71), prin deschideri, prin care se lasă să cadă cărbunii aduşi cu vagonetele, sau — acolo unde cărbunii se cer prealabil bătuciţi — prin uşa laterală aflată la extremitatea de încărcare a camerei; una dintre uşi este destinată pentru deschiderea de încărcare a blocului de cărbune bătucit — uşa de *înfurnare* — iar cealaltă uşă serveşte pentru descărcarea cocsului fabricat — uşa de *defurnare*. La încărcarea pe sus cărbunii cad afînaţi, deci trebuie neteziţi la suprafaţă; aceasta se face cu un dispozitiv prevăzut în uşa laterală — *bara de netezire* — manevrat de pe carul de încărcare pe deasupra cărbunilor din cameră, printr-o deschidere în uşa laterală.

Închiderea şi deschiderea uşilor laterale se face cu un dispozitiv de deschidere, care este manipulat, în cocseriile moderne, de instalaţia mobilă de încărcare şi descărcare. Cadrul uşilor este etanşat cu pastă de argilă. Unele cocserii moderne au introdus uşi de camere de cocsificare cu închidere automată, eliminînd etanşarea cu argilă; altele au închiderea cu şnur de azbest (fig. 72) sau cu o cornieră rigidă (fig. 73), sau folosind pastă din argilă pentru o semietanşare (fig. 74), în care, pe întregul perimetru al uşii, se află o cameră de detentă între cadrul şi corpul uşii. Aceasta exercită apăsarea pentru etanşeitate; se mai completează etanşeitatea şi cu un adaos de argilă.

β) **Termotehnica încălzirii cuptoarelor de cocs**

1. *Regimul termic de încălzire*. Pentru realizarea unei cocsificări uniforme a încărcăturii se impune ca flacăra să bată uniform pe întregul perete al camerei de cocsificare. Circulaţia gazelor se vede în schema din fig. 75.

Gazul combustibil se urcă prin regenerator, în porţiunea $a—b$, unde se preîncălzeşte; un drum analog îl urmează şi aerul necesar combustiei. În punctul b, amestecul gaz-aer pătrunde în canalul de ardere ascendent, cu o temperatură de 1 000—1 100°C, şi se încălzeşte prin combustie ,în canal,la 1 500—1 600°C, pe porţiunea $c—d$. În canalul descendent, temperatura gazelor arse este de 1 300—1 250°C; cu această temperatură intră în regenerator. După circulaţia pe porţiunea $g—h$, iese din h şi intră în canalul colector de fum, cu circa 300°C.

Scanned with OKEN Scanner

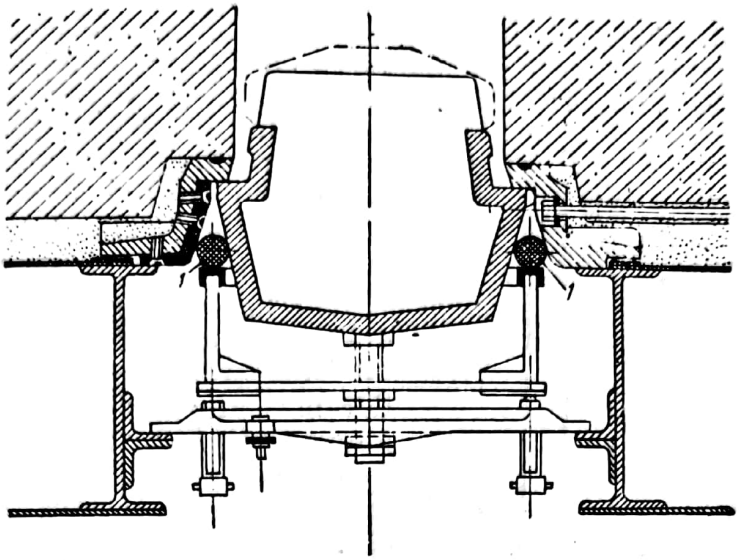


Fig. 72. Uşă cu închidere cu şnur de azbest:
1 — şnur de azbest.

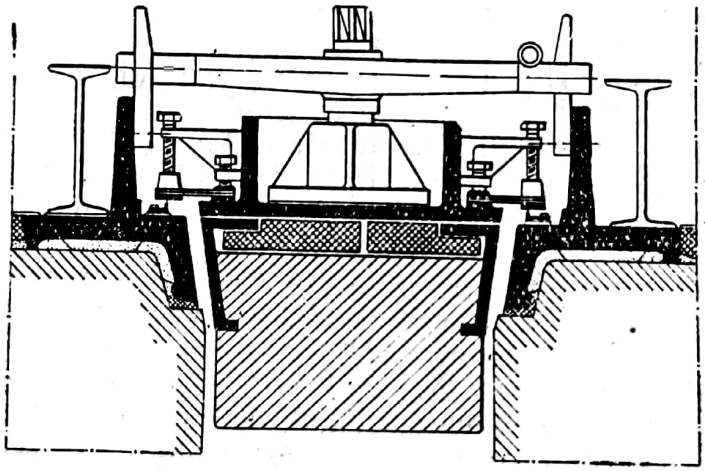


Fig. 73. Uşă cu cornieră rigidă.

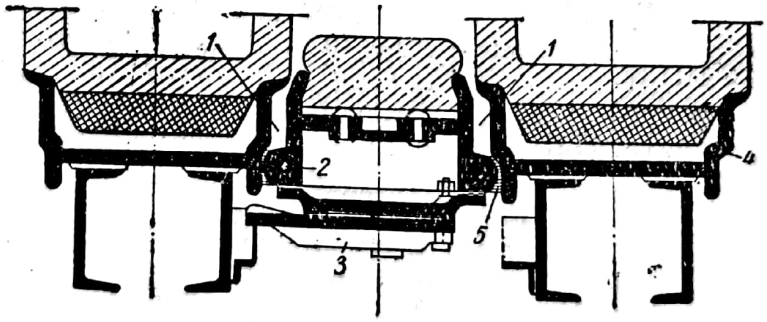


Fig. 74. Uşă cu cameră de detentă:
1 — cameră de detentă; *2* — uşă; *3* — pîrghie de închidere; *4* — plăci de protecţie ale camerelor de încălzire; *5* — pastă de argilă:

În canalul ascendent, la partea superioară are loc o cădere de temperatură de circa 30—50°C, ceea ce face ca încălzirea peretelui să fie neuniformă pe verticală, deci şarja ar trebui încălzită mai mult la partea superioară a camerei pentru a se obţine o cocsificare omogenă. Constructorii au încercat o remediere, fie prin îngustarea părţii superioare a camerei de cocsificare, fie prin introducere de aer, în trepte, pentru a provoca o ardere succesivă cu flacără lungă, pe întregul parcurs vertical, fie, în sfîrşit, o recirculaţie parţială de gaze arse, în acelaşi scop.

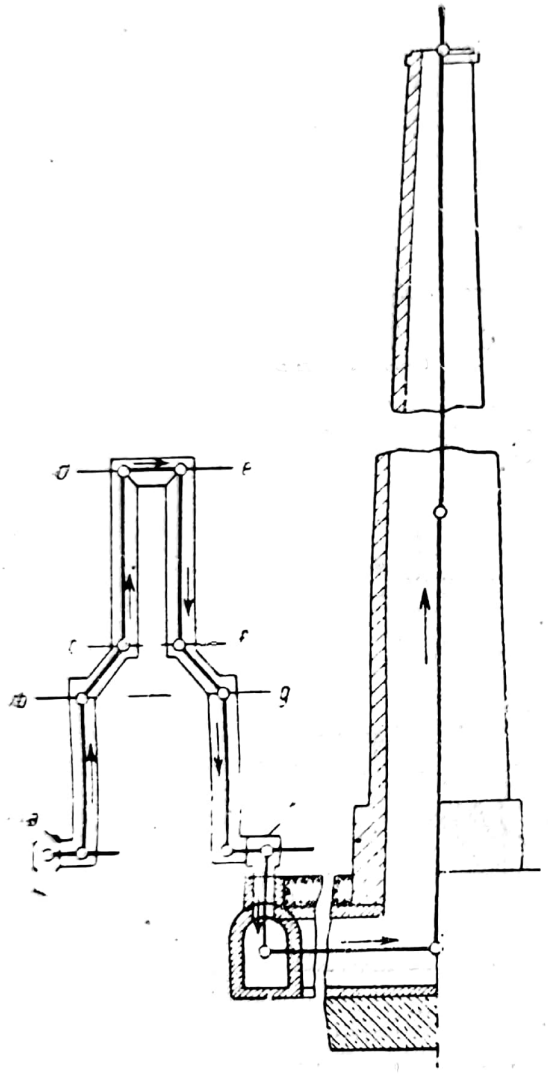


Fig. 75. Circulaţia gazelor în canalele de încălzire.

Dinamica procesului de ardere este determinată de compoziţia gazului combustibil şi de raportul dintre gaz şi aer, dar mai ales de condiţiile în care se face amestecul lor. De aceea, dispunerea, forma şi dimensiunile arzătoarelor au un rol esenţial în formarea şi repartiţia flăcărilor.

Aerul şi gazele combustibile se amestecă pe cale mecanică; acest amestec se realizează fie la întretăierea dintre orificiul de gaz cu cel de aer, fie prin deschideri de repartiţie şi dozare a aerului în canalul vertical de ardere, fie prin injectarea, cu viteze diferite, a curenţilor de gaz şi de aer. În general, fiecare canal vertical de ardere lucrează individual, primind atît gazul cît şi aerul necesar combustiei. Combustia are loc în canalele ascendente; în cele descendente, încălzirea peretelui se face prin transmiterea căldurii gazelor arse. Temperatura maximă atinsă de flacără depinde de compoziţia gazului utilizat la ardere.

2. *Gazele combustibile întrebuinţate la încălzirea cuptoarelor de cocs.* Pentru încălzirea cuptoarelor de cocs se foloseşte fie gazul de cocserie, numit *gaz bogat*, fie gazul de furnal sau de generator, numite *gaze sărace*, fie amestecuri între aceste gaze. Datele tehnice asupra acestor gaze sînt date în tabela 52. Conţinutul de umiditate variază între 56 şi 160 g/m³, în funcţie de temperatura gazului şi de modul de epurare (umedă sau uscată). Conţinutul de praf în gazul de furnal trebuie să fie de maximum 0,02 g/m³.

Temperatura teoretică de ardere a gazelor sărace este mai mică, pentru că gazele sărace, de furnal şi de generator, au putere calorifică mică faţă de gazul de cocserie, dau cantităţi mai mari de produse de ardere, pentru acelaşi număr de calorii, comparat cu gazul de cocserie. De unde rezultă că, pentru atingerea temperaturilor teoretice necesare — circa 2 000°C — gazele sărace şi aerul trebuie preîncălzite. Această preîncălzire se realizează prin recuperarea căldurii sensibile a gazului ars.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 52. Date tehnice ale unor gaze combustibile

Componenții, în %	Gaz de cocserie	Gaz de furnal	Gaz de generator din				
			cocs 10—40 mm	huilă de gaz	huilă de cocs	antracit	turbă
CO_2	3—4	7—14	4,2	5,1	3,0	4,0	4,4
CO	5—7	25—31	30,0	28,4	30,7	27,5	27,0
CH_4	23—30	0,3—1,2	—	2,0	2,2	0,4	3,6
C_nH_m	1,5—2,5	—	—	—	—	—	—
H_2	50—55	1,5—3,5	12,0	16,7	13,5	12,0	19,2
N_2	5—10	55—60	53,8	47,7	50,6	56,1	45,6
O_2	0,3—0,6	—	—	—	—	—	—
Greutatea specifică, în kg/m³N	0,45—0,55	1,20—1,30	1,0—1,25				
Puterea calorifică inferioară, în kcal/m³N	4 000—4 600	900—1 050	1 200	1 400	1 500	1 300	1 600

Tabela 53 indică temperaturile teoretice obținute în raport cu temperatura de preîncălzire a aerului și a produselor de ardere la diferite excese de aer, la arderea unui gaz de cocserie și a unui gaz de furnal.

3. *Regimul hidrostatic în sistemul de încălzire.* Etanșeitatea perfectă a zidăriei cuptoarelor de cocs este greu de asigurat. Din această cauză cît și datorită presiunilor diferite în diversele sectoare ale sistemului de încălzire, există riscul permanent ca gazele să difuzeze prin îmbinările pereților și să se amestece. Astfel, produsele volatile, generate din pirogenarea cărbunilor în camere de cocsificare, pot trece în canalele verticale de încălzire din vatră, după cum, invers, gazele de ardere și aerul din canalele verticale din vatră pot pătrunde în camere de cocsificare.

În primul caz, se pierd din produsele de distilare, deci substanțe prețioase; de asemenea, pătrunderea lor în canalele verticale produc supraîncălziri locale, care pot merge pînă la topirea unora din cărămizi.

În al doilea caz, pătrunderea aerului în camera de cocsificare ar avea ca efect arderea unei cantități din cocsul din cameră, o diluare a materiilor volatile prin gazele inerte și o pierdere de aer încălzit.

În canalele de ardere ale cuptorului se poate ivi interpenetrația între canalele ascendente și descendente; în regeneratoare, trecerea de gaze în partea de aer și invers. Aceste dereglări în sistemul de încălzire, pe lîngă degradarea zidăriei, conduc la un bilanț termic nefavorabil. De aceea, este necesar să se mențină un regim hidrostatic bine reglat.

Reglarea regimului hidrostatic al sistemului de încălzire se face prin coșul de fum.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 53. Temperaturi teoretice în raport cu exeesul de aer folosit

	Excesul de aer la ardere					
	1,00	1,10	1,15	1,20	1,25	1,30
1. *Arderea unei metru cub de gaz de cocserie cu* H_i = 4 336 kcal/m³N						
a) Gazul şi aerul 20°C; temperatura produselor de ardere 900°C (regenerarea căldurii lipseşte) Temperatura teoretică a arderii, în °C	2 079	1 970	1 900	1 845	1 794	1 745
b) Aerul este preîncălzit pînă la 900°C; temperatura gazului 20°C, a produselor de ardere 300°C (există regenerarea căldurii produselor de ardere) Temperatura teoretică a arderii, în °C	2 608	2 509	2 465	2 422	2 372	2 336
c) Aerul este preîncălzit pînă la 1 000°C: temperatura gazului 20°C, a produselor de ardere 300°C Temperatura teoretică a arderii, în °C	2 729	2 633	2 596	2 557	2 507	2 470
2. *Arderea unui metru cub de gaz de furnal cu* H_i = 904 kcal/m³N						
a) Gazul şi aerul sînt încălzite pînă la 500°C; temperatura produselor de ardere 300°C; (există regenerarea căldurii) Temperatura teoretică a arderii, în °C	1 886	1 836	1 718	1 791	1 772	1 749
b) Gazul şi aerul sînt preîncălzite pînă la 900°C; temperatura produselor de ardere 300°C Temperatura teoretică a arderii, în °C	2 256	2 209	2 184	2 166	2 141	2 125

Înlăturarea parţială a pătrunderii gazelor în camera de cocsificare se realizează prin menţinerea unei presiuni pozitive în camera de cocsificare de 2—3 mm col. apă, iar asigurarea se face prin ventilul hidraulic al bariletului.

În exemplul de mai jos sînt indicate cîteva date din practică asupra regimului hidrostatic în sistemul de încălzire.

La intrarea aerului în regenerator	— 2 mm col. apă
La partea superioară a regeneratorului înainte de intrarea în canalele verticale	— 1 mm col. apă
În canalul orizontal de sus, curent ascendent	0,1 pînă la 0,5 mm col. apă
La canalul orizontal de sus, curent descendent	— 0,1 pînă la 0,5 mm col. apă
La intrarea gazelor arse în regenerator	— 7 mm col. apă
La ieşirea gazelor arse din regenerator	— 10 mm col. apă
În spaţiul de sub boltă al cuptorului	2 pînă la 3 mm col. apă

γ) **Sistemele de încălzire a cuptoarelor de cocs.** În prezent s-a ajuns la cuptoare cu o producţie de 3 000 t/an. Mărind dimensiunea camerelor s-au redus pierderile de căldură prin radiaţie şi conductivitate. Astfel, un cuptor poate avea o suprafaţă de radiaţie de 6,2 m²/t încărcătură în 24 h, dacă capacitatea unei camere este de 6 t cărbuni/24 h, şi numai de 2,2 m²/t încărcătură, dacă capacitatea unei camere se ridică la 28 t încărcătură/24 ore.

Scanned with OKEN Scanner

Scurtarea timpului de compacizare are efect direct asupra consumului de căldură; aceasta se realizează şi prin tehnica încălzirii.

Bilanţuri termice optime se pot obţine:

a) prin folosirea la un agregat alăturat a căldurii sensibile a gazelor arse de la încălzirea cuptoarelor de cocsificare, în care scop gazele arse, părăsind camerele de cocsificare cu circa 1 000°C, să cedeze căldura lor sensibilă

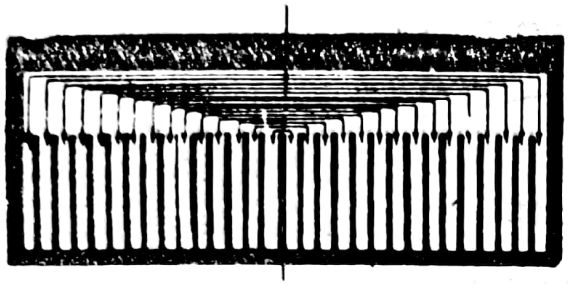


Fig. 76. Canale verticale ascendente pe jumătate de perete şi descendente pe cealaltă jumătate.

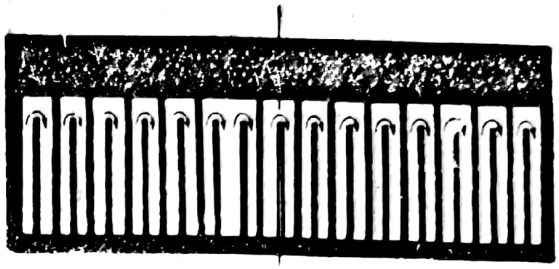


Fig. 77. Canale verticale perechi.

unei staţiuni de cazane de abur; se pot obţine astfel 1,0—1,3 kg vapori pentru 1 kg cărbune cocsificat;

b) folosind această căldură pentru preîncălzirea aerului necesar combustiei sau şi a gazului combustibil, în cazul gazelor sărace; aceste din urmă sisteme se cunosc sub denumirea de *sisteme recuperative* şi *sisteme regenerative*. Sistemul recuperativ este folosit la uzinele de gaz, iar sistemul regenerativ este utilizat la cuptoarele de cocserie.

Din punctul de vedere al construcţiei canalelor de încălzire, se deosebesc: 1) canale orizontale, 2) canale verticale.

De asemenea, canalele de ardere pot fi dispuse astfel încît să se facă încălzirea cu flacără a unui perete întreg sau numai pe o jumătate de perete — *canale ascendente* — cealaltă jumătate fiind încălzită prin căldura gazelor arse în canalele din prima jumătate şi scurgerea lor prin canalele din cea de a doua jumătate — *canale descendente* (fig. 76), sau prin arderea gazelor printr-un canal ascendent şi scurgerea gazelor arse printr-un canal alăturat descendent — *canale perechi* (fig. 77), sau arderea pe un perete în canalele ascendente şi canalizarea gazelor arse pe cel de-al doilea perete al aceleiaşi camere.

Sistemul canalelor orizontale a fost părăsit, deoarece conducerea combustiei este foarte grea, iar rezistenţa construcţiei este prea slabă. În sisteme cu canale de ardere verticale, în partea superioară se află un canal orizontal — de boltă — în care debuşează canalele verticale şi deci şi gazele arse în ascensiune; pe acolo, gazele arse în canalele ascendente se îndreaptă spre canalele vecine descendente, apoi la regeneratoare şi printr-un canal colector, la coş.

δ) **Tipuri de cuptoare**

1. *Cuptor de cocs cu utilizarea căldurii gazelor arse dintr-un agregat alăturat.* Fig. 78 arată construcţia şi funcţionarea unui cuptor de cocs cu utilizarea căldurii sensibile a gazelor arse la încălzirea unor cazane de abur.

Gazul combustibil necesar încălzirii intră din conducta principală în conductele de repartiţie şi, de aici, prin ţevile cu duze în canalele verticale de încălzire, dispuse pe pereţii camerelor de cocsificare. Ţevile duzelor au, la locul de ramificaţie din conductele de repartiţie, un dispozitiv ca la becurile Bunsen, prin care se face amestecul de gaze combustibile cu aer primar, şi intră într-o cărămidă refractară găurită. Prin fiecare canal de încălzire se mai

Scanned with OKEN Scanner

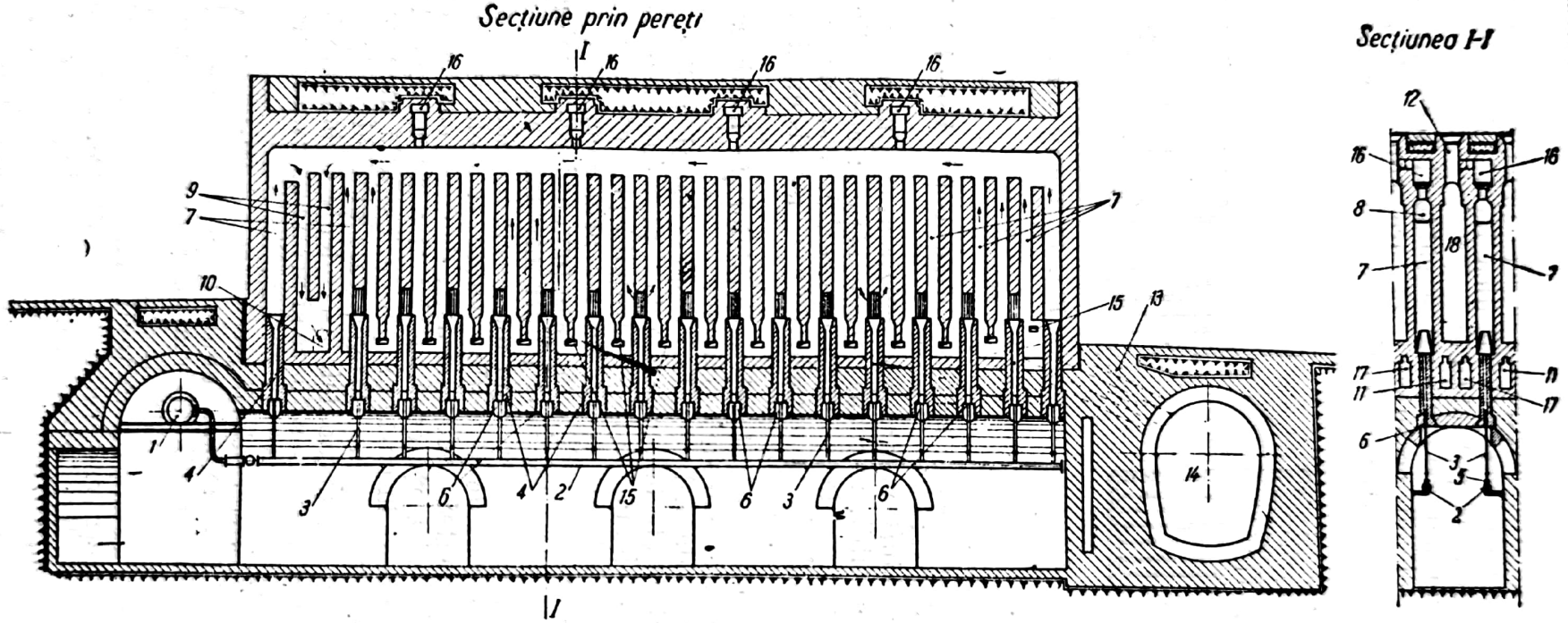


Fig. 78. Cuptor de cocs cu utilizarea căldurii sensibile a gazelor arse la un agregat alăturat:

1 — conductă principală; *2* — conducte de repartiție; *3* — țevi cu duze; *4* și *6* — cărămizi refractare găurite, *5* — dispozitiv de amestecare de gaze și aer; *7* și *9* — canale verticale din pereți; *8* — canal orizontal colector; *10* — deschideri de tiraj; *11* și *17* — canal în solă; *12* — gura de încărcare; *13* — canal cu șiber; *14* — canal de gaze arse; *15* — deschideri în canalul din solă; *16* — deschiderile de la gura de alimentare; *18* — camere de cocsificare.

Scanned with OKEN Scanner

trimite şi aer secundar, preîncălzit, în cantităţi reglabile. Din cărămizile cu duze, gazele arse urcă în canalele verticale ascendente ale pereţilor, se colectează în canalul orizontal şi trec apoi prin canalele verticale descendente în jos. De aici, prin deschiderile cu tiraj, ajung în canalul din solă, sub talpa cuptorului, reglabil cu un registru, şi de aici în canalul de gaze arse. În acesta se află instalate cazane pentru folosirea căldurii sensibile a gazului

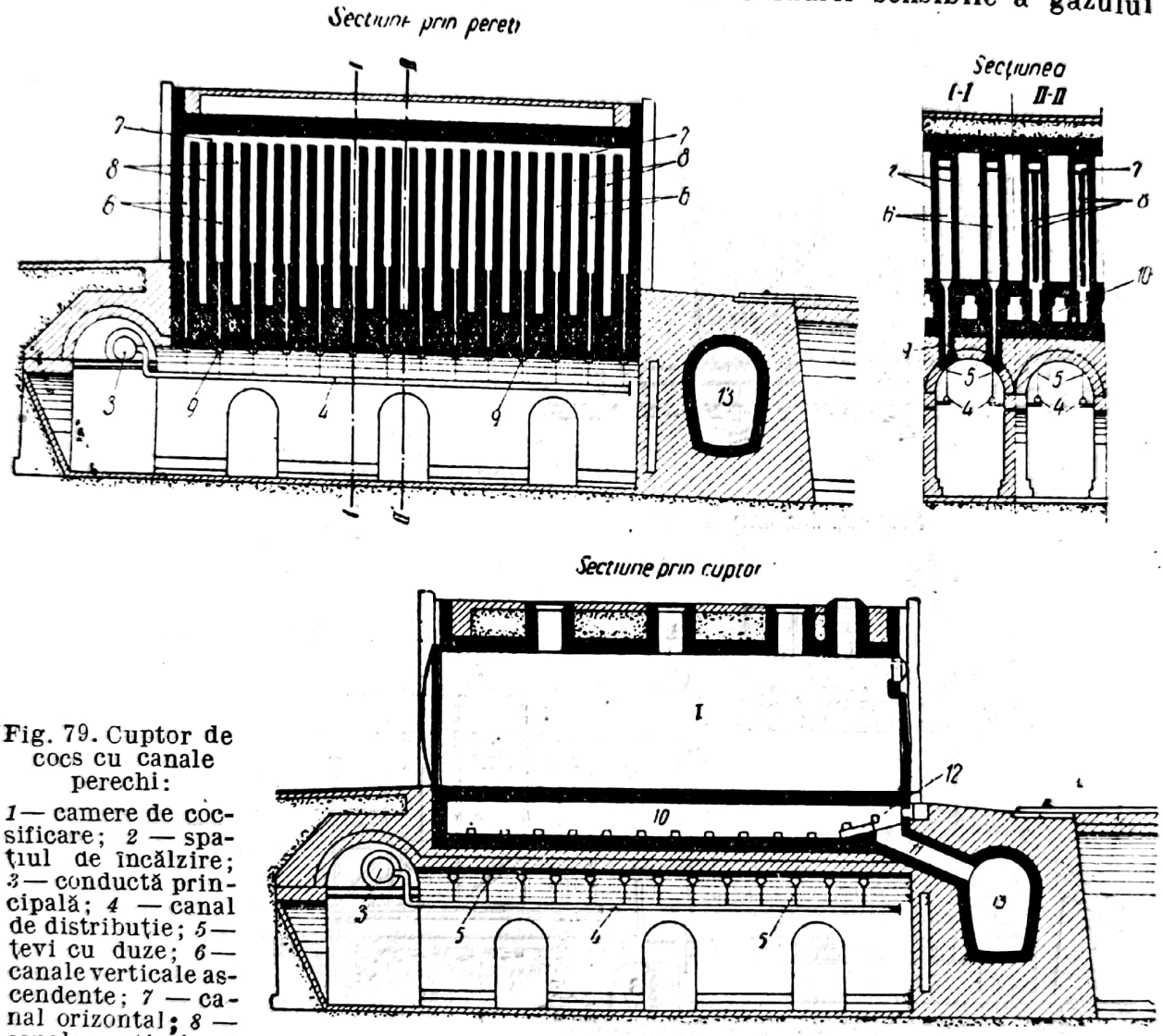


Fig. 79. Cuptor de cocs cu canale perechi:
1 — camere de cocsificare; *2* — spaţiul de încălzire; *3* — conductă principală; *4* — canal de distribuţie; *5* — ţevi cu duze; *6* — canale verticale ascendente; *7* — canal orizontal; *8* — canale verticale descendente; *9* — deschideri pentru intrarea de gaze arse în canalele din solă; *10* — canal din solă; *11* — gîtuitură; *12* — registru regulator; *13* — canal de gaze arse.

ars. La unii din pereţii canalului din solă se află nişte deschideri care servesc numai pentru amorsarea încălzirii cuptoarelor, deci nu au nici o însemnătate pentru conducerea propriu-zisă a lor. Acelaşi scop îl au şi deschiderile de la gurile de umplere.

Canalele verticale mai pot fi construite şi perechi (fig. 79), adică la fiecare unul sau două canale verticale ascendente se află cîte un canal vertical descendent. Încălzirea unui asemenea cuptor se face astfel: între fiecare două camere de cocsificare se află dispus un spaţiu de încălzire. Gazul combustibil este adus din conducta principală prin canalul de distribuire şi ţevile cu duze la punctele de ardere. Fiecare arzător primeşte atît aer primar, cît şi

secundar, în cantităţi reglabile. Gazele arse ajung la sfîrşit, prin gîtuitura prevăzută cu şiberul regulator, în canalul de gaze arse, în care se va utiliza căldura sensibilă, la cazane cu abur.

2. *Cuptor de cocs cu camere încălzite recuperativ.* Şi acest tip de cuptoare poate fi prevăzut cu canale perechi. El poate fi încălzit, după caz, numai cu gaz sărac sau numai cu gaz bogat, gazul urmînd totdeauna acelaşi drum.

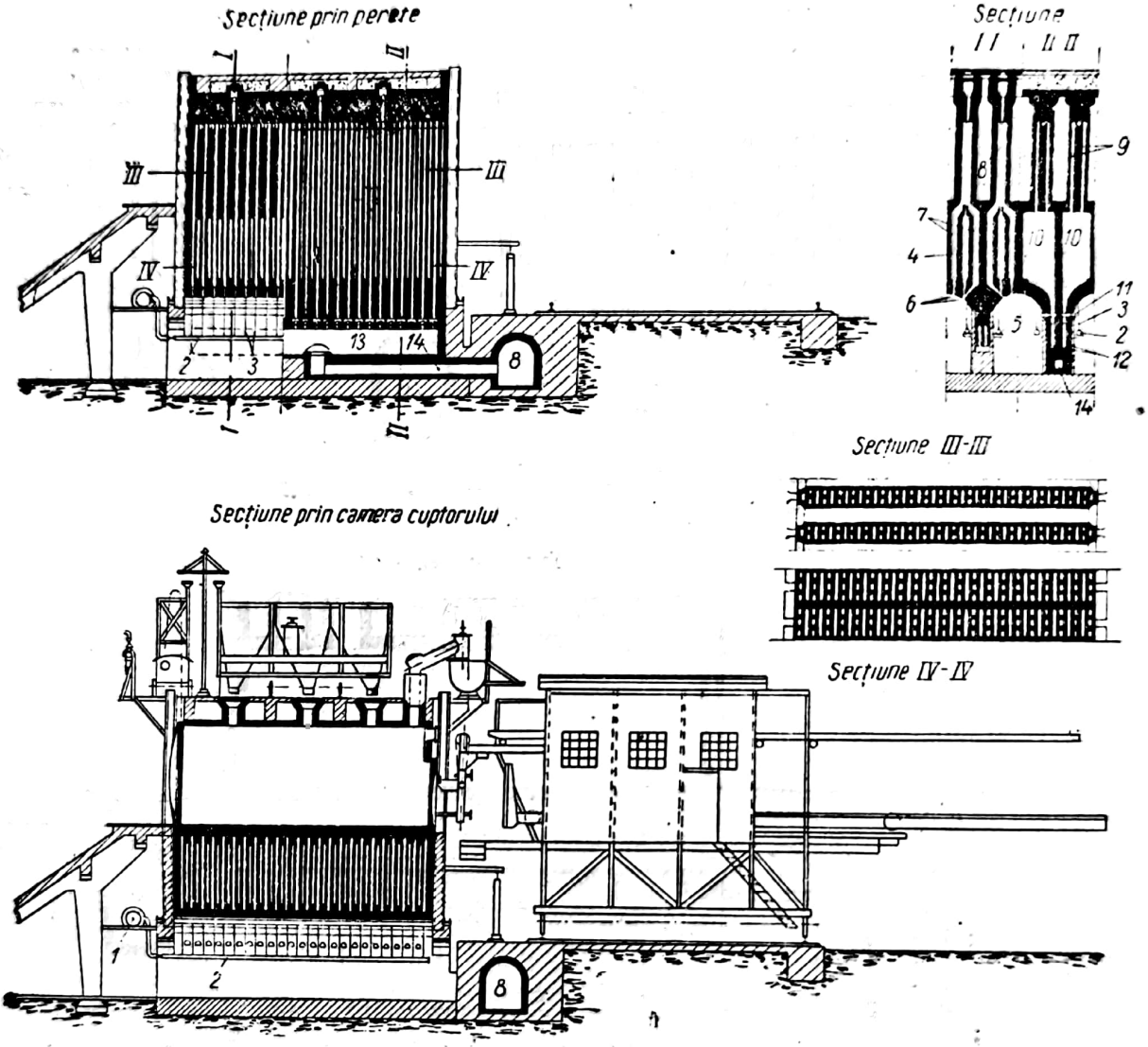


Fig. 80. Secţiune în cuptorul de cocs cu recuperator:
1 — conductă principală; *2* — conducte de repartiţie; *3* — ţevi cu duză; *4* şi *7* — recuperatoare-preîncălzitoare cu gaz; *5* — boltă; *6* — deschideri; *8* — canalul de fum; *9* — canale încălzitoare; *10* — schimbătoare de căldură; *11* — deschideri reglabile; *12* şi *13* — canale colectoare; *14* — canal intermediar.

Alimentarea cu gaz şi aer şi reglarea arderii se fac prin tuneluri cu boltă aflate dedesubt (fig. 80). Gazul combustibil, adus prin conducta principală, este repartizat prin conductele de repartiţie la ţevile cu duză, prin recuperatoarele preîncălzitoare de gaz. Aerul necesar combustiei este luat din partea superioară a tunelurilor boltite, în cantităţi reglabile, intră în preîncălzitoarele-recuperatoare şi se întîlneşte, după preîncălzire puternică, la capătul inferior al canalului vertical, cu gazul combustibil sărac preîncălzit.

Gazele de combustie se ridică prin canalele ascendente, trec prin canalul orizontal în canalele încălzitoare alăturate compartimentate, se scurg în jos și ajung în schimbătoarele recuperatoare de căldură, în care fac schimbul de căldură, de-a lungul peretelui încălzitor, cedînd căldura, prin pereții despărțitori, gazelor de încălzire în ascensiune. Gazele arse își iau drumul prin deschiderile reglabile în canalul colector și, printr-un canal intermediar, ajung în canalul de fum și apoi prin coș afară.

3. *Cuptor de cocs cu regenerator.* În locul unui regenerator comun utilizat la instalațiile vechi, s-au introdus regeneratoare individuale, mai avantajoase. Construcția și modul de funcționare al unui cuptor cu regenerator individual este arătat în fig. 81.

Sub fiecare perete de încălzire al unui cuptor se află un regenerator, paralel cu direcția peretelui și divizat la mijloc, astfel încît este alcătuit dintr-o jumătate anterioară și una posterioară.

Aerul de preîncălzit intră prin cotul de fontă în regeneratoarele individuale încălzindu-se prin traversarea rețelei regeneratoare, la circa 1 000°C.

Gazul combustibil bogat trece din conductă, prin ramificațiile respective, în canalul cu duze, spre fiecare arzător și se întîlnește acolo cu aerul care trece, prin deschiderile respective, la canalele verticale de la pereții de încălzire (28—32 bucăți); deschiderile de alimentare succesivă cu aer asigură distribuirea de aer și arderea gazului pe întreaga înălțime a canalului.

Gazele arse traversează canalul de boltă orizontal și se scurg în jos, în cea de a doua jumătate a peretelui de încălzire, prin canalele descendente, în regenerator, unde cedează din nou căldura lor rețelei, apoi, prin cotul de aer și canalul de gaze arse, se duc la coș.

După ce s-a încălzit jumătate din cuptor timp de o jumătate de oră, se inversează curentul de gaz și de aer și se încălzește cealaltă jumătate de cuptor; canalele ascendente devin descendente, și invers.

Admisia cantității de aer necesară se face prin manevrarea clapetei regulatoare din cot. Reglarea combustiei în fiecare canal vertical de încălzire se face cu registre.

4. *Cuptor de cocs cu încălzire compoundată.* Acest tip de cuptor poate folosi fie gaz sărac, fie gaz bogat. Pentru a se trece cu ușurință de la un gaz la altul, fără întrerupere în funcționarea instalației, fiecare cameră de încălzire este în legătură nu numai cu conductele care trimit gazul de combustie, ci și cu cîte două din regeneratoarele de căldură care se află sub sola camerei și sînt destinate pentru preîncălzirea gazului la încălzirea cu gaz sărac. Unul din regeneratoare servește deci pentru preîncălzirea aerului necesar la doi pereți învecinați, următorul pentru încălzirea gazului sărac.

Dacă se folosește pentru încălzire gazul de cocserie, sistemul de încălzire este analog celui de la încălzirea cu regeneratoare, adică gazul vine, fără a fi preîncălzit, direct din conducta principală de colectare, prin canalul de repartiție, la duzele aflate la partea inferioară a canalelor verticale; aerul, după trecerea prin regeneratoare, ajunge în canalele de ardere, prin deschiderile de aer, astfel încît în canalele de ardere se întîlnește gazul de combustie cu aerul preîncălzit și combustia are loc în canalele verticale ale pereților de încălzire.

Dacă se trece la gazul sărac, atît preîncălzirea aerului cît și a gazului se face într-un singur regenerator, pentru doi pereți de încălzire. După împrejurare, fiecare regenerator este divizat încă o dată printr-un perete îngust longitudinal, pentru a putea regla separat aerul și gazul pentru fiecare perete de încălzire. Aerul și gazul intră separat în regeneratoare, prin coturi

Scanned with OKEN Scanner

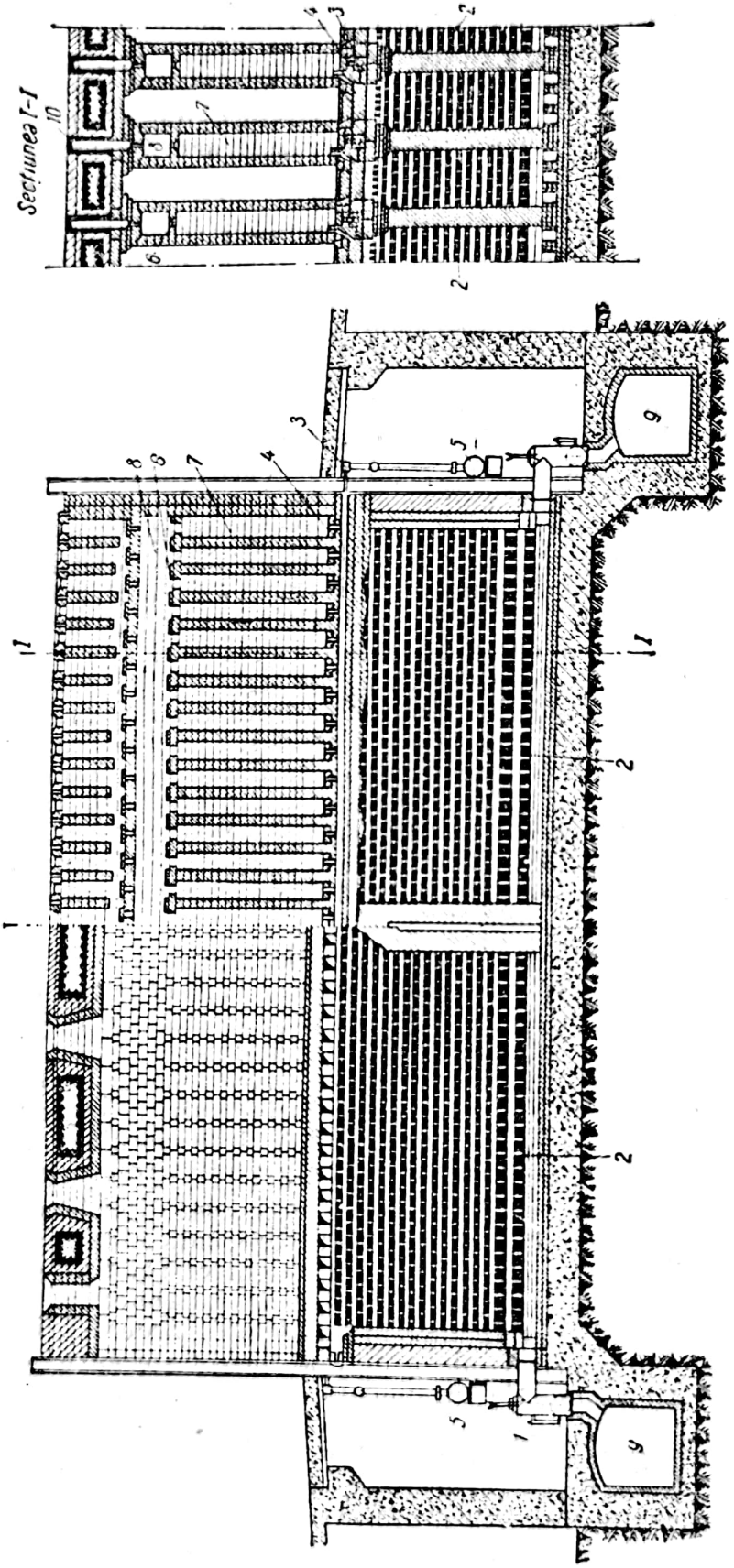


Fig. 81. Secțiune în cuptor cu regenerator:
1 — cot de fontă pentru admisia aerului la preîncălzire; *2* — regeneratoare individuale; *3* — ramificație; *4* — duze; *5* — conducta de gaz combustibil bogat; *6* — canal crizontal; *7* — fante în canale verticale; *8* — canal de boltă orizontal; *9* — canal de gaze arse; *10* — registre.

se încălzesc în reţeaua de zidărie refractară, la circa 1 000°C, şi trec prin arzătoare, respectiv prin deschiderile pentru aer, în canalele verticale de ardere ale fiecărui perete de încălzire. Cantitatea de gaz pentru fiecare perete este reglată printr-un ventil din conducta de admisie; cantitatea de aer se

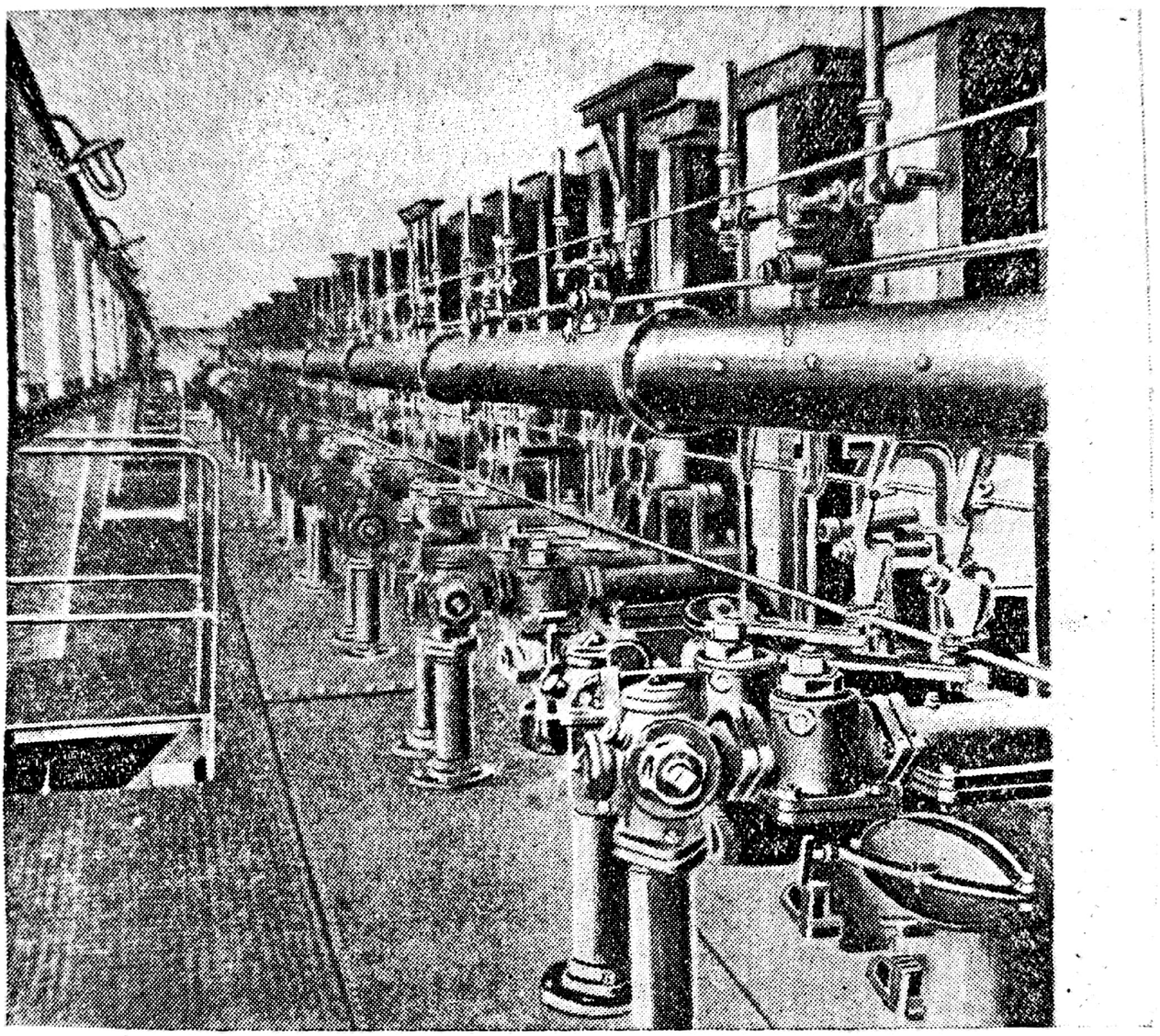


Fig. 82. Cuptor compoundat.

reglează în cotul de aer ca şi la regeneratoare. În fig. 82 se arată tunelul de circulaţie şi control într-o baterie de cuptoare încălzite compoundat.

Arderea în trepte, prin repartiţia aerului pentru combustie succesivă, în scop de a obţine temperaturi uniforme pe întreaga înălţime a unui canal vertical, se vede în fig. 83. Gazul de încălzire vine din canale la duze. Pereţii de încălzire sînt prevăzuţi cu canale de admisie pentru aer, prin care vine aerul de la regenerator, din canalele de solă prin deschideri. Aerul se repartizează prin deschiderile respective astfel, încît să asigure combustia treptată.

5. *Sisteme de cuptoare moderne de cocserie.* Prin desfiinţarea canalului orizontal de la boltă, care reunea canalele verticale, la partea superioară, s-a

Scanned with OKEN Scanner

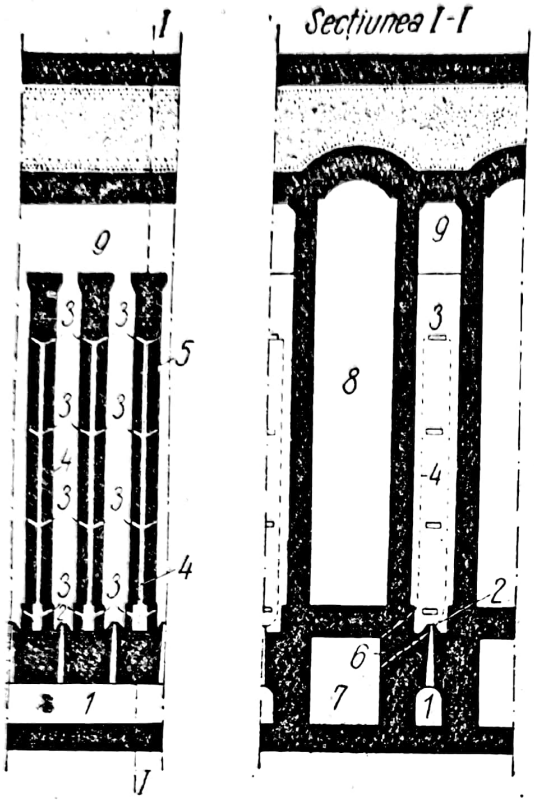


Fig. 83. Deschideri pentru arderea în trepte a gazului, în canalele verticale:

1 — canale de distribuire a gazelor; *2* — duze; *3* — fante pentru repartiție de aer; *4* — deschideri de admisie pentru aer; *5* — corp ceramic cu fante; *6* — fante de legătură cu canalul din solă; *7* — canalul din solă; *8* — cameră de cocsificare; *9* — canal de boltă.

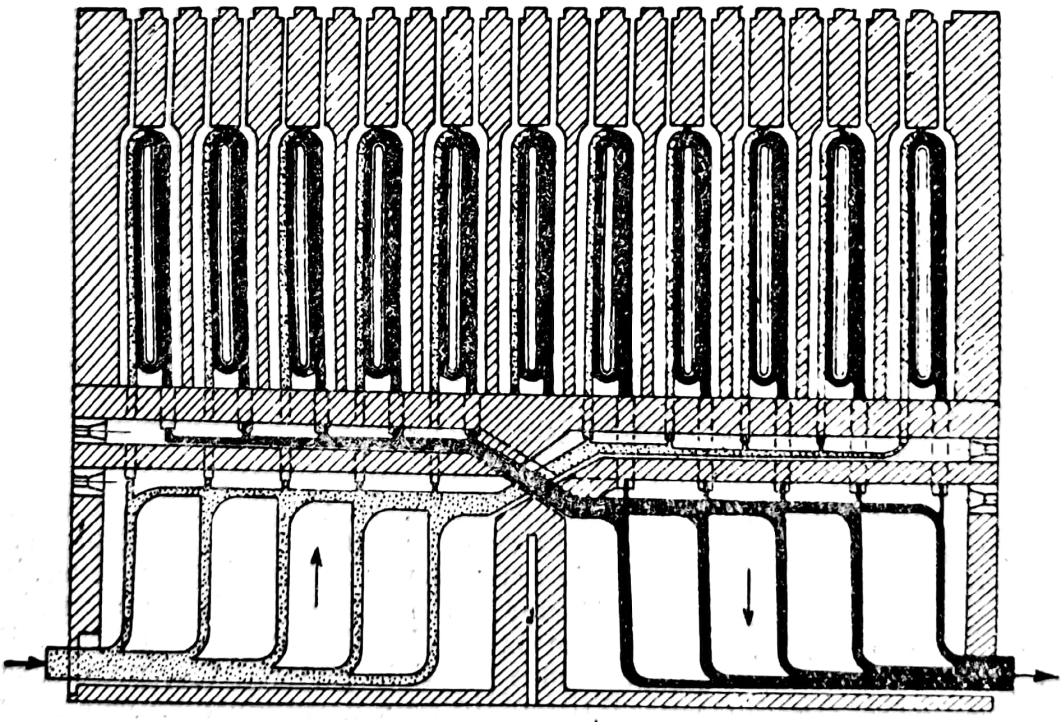


Fig. 84. Schemă de cuptor cu recirculație a gazelor.

Scanned with OKEN Scanner

ajuns la o întărire a stabilității construcției, o reducere a rezistenței la scurgerea gazelor în vatră, în canalele descendente și în regenerator, cu efecte asupra randamentului și calității subproduselor. Modificările se impuneau cu atît mai mult cu cît volumul gazelor care traversează canalele verticale și regeneratoarele, în instalațiile moderne, ajunge pînă la de patru ori mai mare decît la cuptoarele mai vechi, datorită măririi capacității camerelor de carbonizare, reducerii duratei de carbonizare etc.

Astfel, s-au realizat progrese în cuptoarele cu canale verticale gemene prin canale cu recirculație (fig. 84).

Cuptorul cu canale transversale (fig. 85, 86), foarte răspîndit astăzi, prezintă particularitatea că gazele ard, în timpul ascensiunii lor, în toate canalele verticale aflate de o parte a camerei de cocsificare, trec apoi deasupra camerelor de cocsificare într-un canal longitudinal și de aci, printr-un număr de canale transversale, coboară după aceea, prin toate canalele verticale aflate de cealaltă parte a camerei de cocsificare. Regeneratoarele sînt individuale și alcătuiesc structura inferioară a camerelor de cocsificare; ele sînt legate direct cu canalele verticale în care se face combustia și care servesc la încălzirea camerelor. În construcțiile anterioare, pentru gazul bogat destinat încălzirii, reglarea admisiei la aceste cuptoare, se făcea pe o latură a bateriei; în instalațiile mai noi, reglarea se face printr-un dispozitiv care permite reglarea admisiei de gaz în fiecare canal în parte, printr-un organ exterior al cuptorului. Așadar, pe un perete sînt canalele ascendente, pe celălalt perete, canalele descendente.

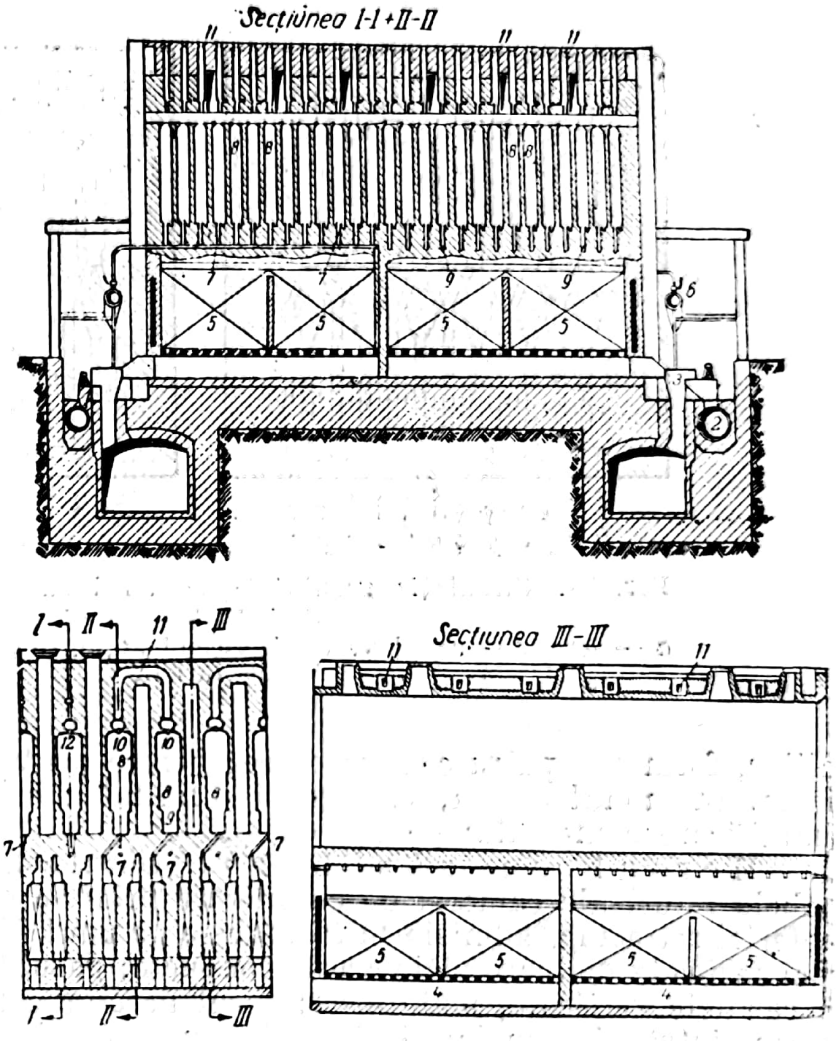


Fig. 85. Secțiune în cuptorul cu canale transversale:
1 — canal orizontal de fum; *2* — conductă de gaz sărac; *3* — clapetă; *4* — canal de solă; *5* — regeneratoare; *6* — conductă de gaz bogat; *7* — ramificație pentru gaz bogat; *8* — canal vertical de ardere; *9* — orificii reglabile; *10* — canal orizontal superior; *11* — canal transversal; *12* — orificiu reglabil.

Canalele verticale se reunesc, la partea superioară, printr-un canal longitudinal, ocupînd toată lungimea cuptorului și care este divizat într-un număr de secțiuni, prin care, un canal transversal reunește cele două canale verticale (ascendent și descendent).

Scanned with OKEN Scanner

Regeneratoarele ocupă toată suprafaţa inferioară a cuptoarelor; ele sînt separate la mijloc, ceea ce permite reglarea independentă atît pentru jumătatea dinspre încărcare, cît şi pentru cea dinspre descărcare. De asemenea, fiecare regenerator este divizat în două printr-un perete longitudinal. Prin urmare, de fiecare cameră sînt două regeneratoare; acestea fiind separate către

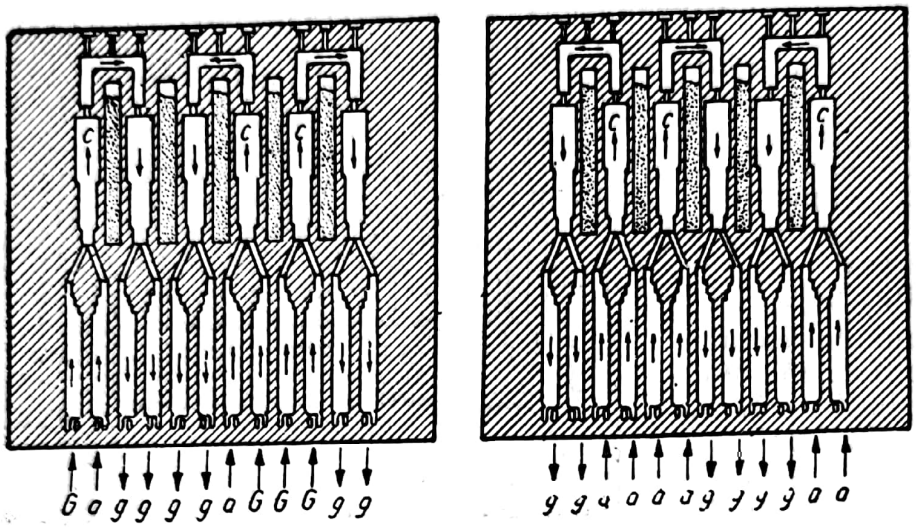


Fig. 86. Circulaţia gazului în cuptorul cu canale transversale, mers pe gaz sărac:
a — aer; c — canal vertical ascendent; *g* — gaze arse; *G* — gaz de furnal.

mijloc, formează patru camere de regenerare pentru fiecare cameră de cocsificare. În modul acesta, se asigură soliditatea instalaţiei şi posibilitatea de simplificare a mersului pe gaz sărac.

M e r s u l c u g a z b o g a t. Gazul combustibil este distribuit pe ambele laturi ale camerei de cocsificare printr-o conductă confecţionată din material refractar, admisia sa făcîndu-se pe unul din cei doi pereţi, în timpul unei perioade de lucru. Din aceste conducte, gazul trece prin orificii verticale, în canalele verticale, unde arde; aerul necesar combustiei, prin aspiraţia de la coş, intră din tuneluri în fiecare jumătate de regenerator preîncălzindu-se, apoi intră în canalele ascendente, prin orificiile reglabile, întîlneşte gazul combustibil şi produce arderea în canal.

Gazele arse se ridică în vîrful canalelor verticale şi ies printr-un orificiu reglabil, trecînd în canalul orizontal superior; trec apoi prin canalele transversale în canalul orizontal de pe celălalt perete, coboară prin canalele verticale descendente în regeneratorul următor şi apoi spre coş.

În perioada următoare, sensul circulaţiei este inversat: canalele ascendente devin descendente, iar cele descendente devin ascendente.

M e r s u l c u g a z s ă r a c. Conducta de gaz bogat nu este folosită; gazul intră pe o latură a regeneratorului, din conducta de gaz sărac, şi aerul pe cealaltă latură din cealaltă parte şi se preîncălzesc separat, apoi se întîlnesc la intrarea în canalele verticale ascendente şi se produce combustia. Restul circuitului este identic celui precedent.

Cuptorul cu canal transversal prezintă o serie de avantaje:

a) Canalele verticale sînt mult mai înalte, ceea ce permite o suprafaţă mai mare de încălzire cu flacără directă, caracteristică foarte importantă

Scanned with OKEN Scanner

pentru acest tip de cuptor, deoarece încălzește pilotul de cocs mai uniform și reduce timpul de cocsificare.

b) Repartiția de căldură este mai uniformă, deoarece variația de viteză a gazului este mai redusă la trecerea transversală ca la încălzirea pe jumătate de perete.

c) Mărește rezistența construcției prin reducerea dimensiunii canalului orizontal superior.

d) Prin separarea regeneratorului pe fiecare vatră și pe fiecare parte a cuptorului, randamentul este mărit, deoarece deschiderea normală a camerei de cocsificare dă o lărgime cu 10—12% mai mare spre descărcare, ceea ce cere un regim de încălzire deosebit și acesta nu se poate realiza în cuptoarele în care inversarea căldurii se face în sens longitudinal, dinainte înapoi, dar se poate realiza în acest sistem prin separarea regeneratoarelor.

e) Sistemul mai permite trecerea rapidă de la încălzirea cu gaz bogat la gaz sărac și chiar încălzirea unor cuptoare din aceeași baterie cu un gaz și a altor cuptoare, cu celălalt gaz.

Cuptoare sistem Ghiprokoks cu canale transversale. În fig. 87 este reprezentat un asemenea tip de cuptor. Ca bază a cuptorului servește o placă de beton armat, pe care sînt așezate patru canale de fum longitudinale, pentru expulzarea gazelor arse la coș, și unul de ventilație, cel de mijloc. Canalele de fum lucrează cîte două, fiind legate între ele prin ferestruici. Canalele de fum marginale au conducte care sînt legate cu canalele corespunzătoare ale regeneratoarelor. Canalele de fum longitudinale ale ultimului cuptor al bateriei sînt în legătură cu canalul de fum transversal comun, la capătul căruia se găsește coșul. Pe dinăuntru, canalele de fum sînt căptușite cu cărămizi de șamotă. La capătul canalelor de fum se instalează și registre pentru reglarea curentului. Ambele perechi de canale de fum lucrează concomitent, primind gazele arse cînd din unele regeneratoare, cînd din celelalte.

Placa de beton armat se termină la capetele cu pereți de sprijin verticali (tot din beton armat) pentru a feri construcția de cărămidă de distrugere cauzată de dilatări la temperaturi ridicate.

Camerele regeneratoarelor sînt dispuse dedesubtul spațiilor de încălzire. Pereții lor, din cărămizi dinas, încep chiar de la placa de bază. Dedesubtul fiecărui cuptor sînt așezate cîte două regeneratoare. Partea inferioară a camerelor regeneratoarelor constituie canalul de bază și este acoperită cu cărămizi cu spații libere verticale. Acest rînd de acoperire se numește *grătar* și servește la trecerea gazului sau a aerului din partea inferioară a camerei regeneratorului în cea superioară.

Partea superioară a camerelor regeneratoarelor se umple cu cărămizi de șamotă, care se așază în rețea astfel, încît între cărămizi să rămînă un spațiu de 30—40 mm. Umplutura de cărămidă a regeneratoarelor este de diferite tipuri. Rîndurile de sus ale umpluturii, găsindu-se în zona cu temperatură mai ridicată decît rîndurile inferioare, se execută din cărămidă dinas de aceleași dimensiuni.

Dinspre fațadele camerelor regeneratoarelor se introduc plăci oarbe (goale) numite *oglinzile regeneratoarelor*. Pentru micșorarea pierderilor de căldură, oglinzile se izolează. În partea superioară a oglinzilor se fac găuri de observare, din fontă.

Fiecare cameră de regeneratoare se împarte longitudinal, printr-un perete de separare interior, în două părți: înspre fața de încărcare și înspre cea de descărcare a bateriei.

Scanned with OKEN Scanner

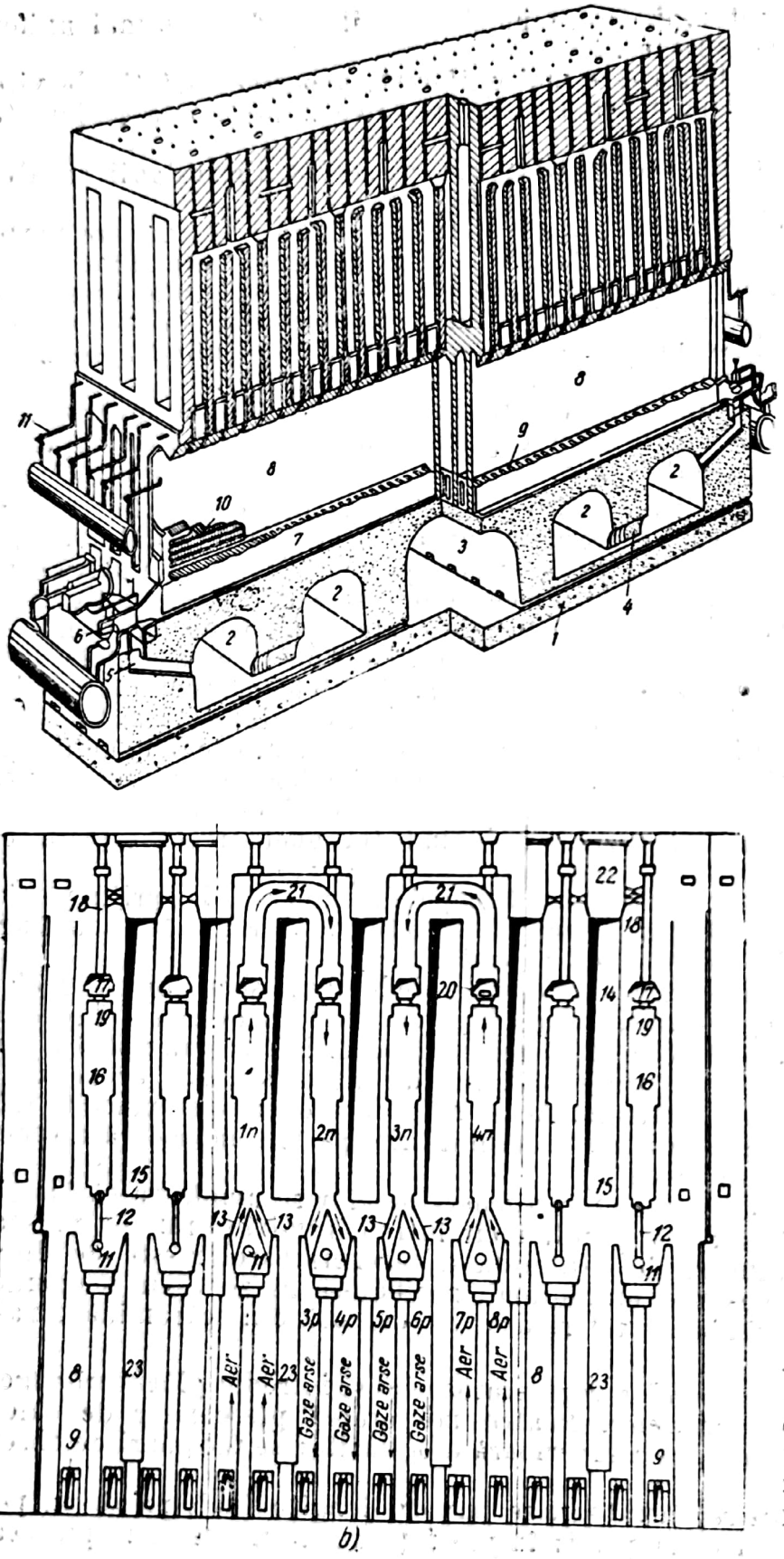


Fig. 87. Cuptor Ghiprokoks cu canale transversale:

a — cuptorul propriu-zis; *b* — secțiune în regeneratoarele din cuptorul sistem Ghiprokoks cu canale transversale:

1 — placă de beton armat; *2* — canale de fum longitudinale; *3* — canal de ventilație; *4* — ferestruici; *5* — canale de legătură cu regeneratoare; *6* — clapete; *7* — canalele regeneratoarelor; *8* — camerele regeneratoarelor; *9* — grătar; *10* — umplutură de cărămidă din regenerator; *11* — conducte orizontale de gaz; *12* — ramificație la verticale; *13* — canale oblice; *14* — camera de cocsificare; *15* — baza camerei; *16* — canale de încălzire verticale; *17* — canal orizontal; *18* — canale de observație; *19* — deschideri spre canalul orizontal; *20* — registre de cărămidă; *21* — canale transversale; *22* — orificii de încărcare; *23* — perete de siguranță.

Scanned with OKEN Scanner

În zona canalelor oblice sînt așezate conductele orizontale de gaz, cîte una sub fiecare rînd de canale verticale. Conductele de gaz sînt formate din cărămizi separate, avînd deschideri orizontale dintr-o parte într-alta. De la conducta de gaz se duc, în sus, conducte verticale prin care gazul de cocserie ajunge în canalele verticale de încălzire. În această zonă mai sînt așezate canale oblice, care unesc partea superioară a regeneratoarelor cu partea de jos a canalelor de încălzire. Zona canalelor oblice este construită din cărămizi dinas de diferite forme.

Deasupra zonei canalelor oblice se găsesc pereții de încălzire, construiți din cărămidă dinas. Spațiul liber dintre pereți formează camera de cocsificare. Fundul sau podeaua camerei de cocsificare este în dreptul părții superioare a zonei canalelor oblice.

Înălțimea pereților vetrei și, prin urmare, și a camerelor de cocsificare, în cuptoarele de acest tip, este de 4 300 mm. Cărbunele se încarcă în camera de cocsificare numai pe 4 000 mm. În spațiul liber, de circa 300 mm înălțime, circulă gazele care se formează la cocsificare către coloana montantă.

Peretele camerei de cocsificare se împarte, în partea de vatră, pe toată înălțimea sa, în: canale de încălzire verticale, un canal orizontal și canale de observare. Canalele verticale, în număr de 27, au 3 200 mm înălțime.

Canalul vertical are o secțiune dreptunghiulară. Două laturi ale lui sînt comune cu ale canalelor verticale vecine, iar celelalte două laturi sînt chiar pe pereții camerelor de cocsificare.

Dat fiind că fiecare perete este deservit de două regeneratoare, în fiecare canal vertical intră cîte două canale oblice: cîte unul de fiecare regenerator. La funcționarea cuptorului numai cu gazul de cocserie, intră aer în canalul vertical, prin ambele canale oblice. La funcționare cu gazul de furnal, printr-un canal oblic intră gazul de furnal, iar prin celălalt, aer din regenerator.

În canalele verticale intră și ramificații (canale) pentru gazul bogat, din conducta de distribuție a gazelor, cîte o ramificație de fiecare vertical.

Gazele de ardere (de cocserie sau de furnal), care pătrund în partea inferioară a canalelor verticale, se amestecă cu aerul ce intră aici și ard, încălzesc pereții verticalelor care transmit căldura către încărcătura de cărbune în camera de cocsificare.

Pereții camerei de cocsificare, și deci și ai canalelor verticale, separă zona de ardere de zona de cocsificare și funcționează în condiții foarte nefavorabile. Astfel, o față a acestor pereți este supusă unei continue încălziri cu flacără în canalele verticale, în timp ce cealaltă față este răcită periodic în urma încărcării cărbunelui proaspăt în cuptor. Fața dinspre cocs mai este supusă acțiunii destructive a acizilor și sărurilor care se găsesc în cenușă și umiditatea cărbunelui. În procesul de cocsificare, pereții suportă o mare presiune din partea încărcăturii de cărbune. La descărcarea pilotului de cocs, pereții sînt supuși acțiunii de roadere a cocsului, cum și loviturilor mecanice ale expulzorului de evacuat cocsul. Din aceste cauze, pereții camerelor de cocsificare trebuie să se construiască din cărămizi de calitate superioară.

Pereții camerelor de cocsificare trebuie să fie etanși pentru ca gazul de cocserie să nu pătrundă din camerele de cocsificare în canalele verticale; de aceea, cărămizile din care sînt construiți pereții camerelor de cocsificare au un profil de îmbinare între ele.

Lungimea totală a acestui tip de cuptor este de 13 120 mm; lungimea umplută va fi mai scurtă cu adîncimea cu care intră ușile în cuptor — care de obicei este de 400 mm, adică va fi 12 320 mm.

Scanned with OKEN Scanner

La înălţimea de 3 200 mm de la pardoseala cuptorului este aşezat, deasupra canalelor verticale, pe întreaga lungime a peretelui spaţiului de încălzire, canalul orizontal. Canalele verticale se unesc cu canalele orizontale prin deschideri rotunde (cu registre) de diametru de 180 — 200 mm.

Pentru reglarea arderii în canalele verticale, se aşază deasupra deschiderilor pentru registre, pe podul canalului orizontal, registre de cărămidă, care pot fi mişcate, la funcţionarea cuptorului, prin deschiderea de deasupra bateriei; se măreşte sau se micşorează secţiunea liberă a deschiderilor pentru registre, reglînd astfel curentul în fiecare dintre verticale.

Pe deasupra, canalul orizontal are un acoperiş în care sînt dispuse, în dreptul fiecărui canal vertical, canale de observare, care se deschid deasupra bateriei. Ele servesc la observarea arderii în canalele verticale şi la reglarea ei.

Canalele orizontale ale fiecărei perechi de pereţi sînt unite între ele cu şase canale transversale, care trec prin podul bateriei deasupra bolţilor camerelor de cocsificare. Din această cauză, în cuptoarele cu canale transversale, numărul pereţilor de încălzire trebuie să fie cu soţ, iar numărul camerelor de cocsificare fără soţ.

Platforma clădirii de cuptoare dispusă deasupra camerelor de cocsificare se numeşte *acoperişul* sau *podul bateriei*. În construcţia acoperişului fiecărui cuptor, intră următoarele elemente: stratul de boltă care acoperă camera de cocsificare; canalele transversale care unesc canalele orizontale a doi pereţi de încălzire vecini; canalele de observaţie; orificiile de încărcare şi orificiile de evacuare a materiilor volatile. Deasupra cuptorului se aşază cîteva straturi de cărămidă poroasă pentru izolare.

Cuptoare sistem Ghiprokoks cu canale perechi şi cu recirculareа produselor de ardere. Construcţia plăcilor de bază şi a canalelor de fum, în cuptoarele sistemului Ghiprokoks cu canale perechi, este aceeaşi ca şi la cuptoarele sistem Ghiprokoks cu canale transversale, care trec dintr-o parte într-alta. În restul construcţiei, cum şi în schema de încălzire, sînt însă deosebiri importante.

Cuptoarele acestui sistem (fig. 88) sînt combinate şi au regeneratoare de gaz şi aer de aceeaşi lărgime (311 mm). Regeneratoarele de gaz şi cele de aer alternează. Pereţii de sprijin şi cei simpli se succed şi ei. Aici etanşeitatea pereţilor de siguranţă este şi mai importantă ca la cuptoarele cu canale transversale pentru că numărul pereţilor este dublu şi separă gazul de furnal în curent ascendent de produsele arderii în curent descendent.

Din această cauză, pereţii regeneratoarelor la acest sistem, din cărămizi dinas, sînt fasonaţi astfel, încît să se lege pe suprafeţele orizontale şi verticale. Înlănţuirea se face în formă de „coadă de rîndunică", care dă întregului perete structura monolitică.

Fiecare cameră de regenerare (notată pe fig. 88 cu *p*) (în afara celor două de la margine) este unită, prin canalele oblice, cu doi pereţi de încălzire (notaţi cu *n*): prin canalul oblic scurt, cu peretele situat mai sus, şi prin canalul oblic lung, cu peretele intermediar aşezat la dreapta sau la stînga primului. Dedesubtul fiecărui perete de încălzire sînt dispuse cîte două canale de gaz, paralele: unul din ele are ieşirea în canale verticale *2B*, *3B*, *6B*, *7B*, *10B*, *11B* şi aşa mai departe, iar celălalt în verticalele *1B*, *4B*, *5B*, *8B*, *9B*, *12B*, *13B* şi aşa mai departe. Peretele de încălzire constă din 28 canale verticale perechi.

Canalele verticale perechi se leagă între ele printr-o fereastră superioară (de trecere) şi una inferioară (de recirculare). Fiecare pereche de verticale este despărţită de perechea alăturată printr-un perete izolator. La acest sistem de cuptoare, canalele transversale (ce trec dintr-o parte în cea-

Scanned with OKEN Scanner

La înălţimea de 3 200 mm de la pardoseala cuptorului este aşezat, deasupra canalelor verticale, pe întreaga lungime a peretelui spaţiului de încălzire, canalul orizontal. Canalele verticale se unesc cu canalele orizontale prin deschideri rotunde (cu registre) de diametru de 180 — 200 mm.

Pentru reglarea arderii în canalele verticale, se aşază deasupra deschiderilor pentru registre, pe podul canalului orizontal, registre de cărămidă, care pot fi mişcate, la funcţionarea cuptorului, prin deschiderea de deasupra bateriei; se măreşte sau se micşorează secţiunea liberă a deschiderilor pentru registre, reglînd astfel curentul în fiecare dintre verticale.

Pe deasupra, canalul orizontal are un acoperiş în care sînt dispuse, în dreptul fiecărui canal vertical, canale de observare, care se deschid deasupra bateriei. Ele servesc la observarea arderii în canalele verticale şi la reglarea ei.

Canalele orizontale ale fiecărei perechi de pereţi sînt unite între ele cu şase canale transversale, care trec prin podul bateriei deasupra bolţilor camerelor de cocsificare. Din această cauză, în cuptoarele cu canale transversale, numărul pereţilor de încălzire trebuie să fie cu soţ, iar numărul camerelor de cocsificare fără soţ.

Platforma clădirii de cuptoare dispusă deasupra camerelor de cocsificare se numeşte *acoperişul* sau *podul bateriei*. În construcţia acoperişului fiecărui cuptor, intră următoarele elemente: stratul de boltă care acoperă camera de cocsificare; canalele transversale care unesc canalele orizontale a doi pereţi de încălzire vecini; canalele de observaţie; orificiile de încărcare şi orificiile de evacuare a materiilor volatile. Deasupra cuptorului se aşază cîteva straturi de cărămidă poroasă pentru izolare.

Cuptoare sistem Ghiprokoks cu canale perechi şi cu recircularea produselor de ardere. Construcţia plăcilor de bază şi a canalelor de fum, în cuptoarele sistemului Ghiprokoks cu canale perechi, este aceeaşi ca şi la cuptoarele sistem Ghiprokoks cu canale transversale, care trec dintr-o parte într-alta. În restul construcţiei, cum şi în schema de încălzire, sînt însă deosebiri importante.

Cuptoarele acestui sistem (fig. 88) sînt combinate şi au regeneratoare de gaz şi aer de aceeaşi lărgime (311 mm). Regeneratoarele de gaz şi cele de aer alternează. Pereţii de sprijin şi cei simpli se succed şi ei. Aici etanşeitatea pereţilor de siguranţă este şi mai importantă ca la cuptoarele cu canale transversale pentru că numărul pereţilor este dublu şi separă gazul de furnal în curent ascendent de produsele arderii în curent descendent.

Din această cauză, pereţii regeneratoarelor la acest sistem, din cărămizi dinas, sînt fasonaţi astfel, încît să se lege pe suprafeţele orizontale şi verticale. Înlănţuirea se face în formă de „coadă de rîndunică", care dă întregului perete structura monolitică.

Fiecare cameră de regenerare (notată pe fig. 88 cu *p*) (în afara celor două de la margine) este unită, prin canalele oblice, cu doi pereţi de încălzire (notaţi cu *n*): prin canalul oblic scurt, cu peretele situat mai sus, şi prin canalul oblic lung, cu peretele intermediar aşezat la dreapta sau la stînga primului. Dedesubtul fiecărui perete de încălzire sînt dispuse cîte două canale de gaz, paralele: unul din ele are ieşirea în canale verticale *2B*, *3B*, *6B*, *7B*, *10B*, *11B* şi aşa mai departe, iar celălalt în verticalele *1B*, *4B*, *5B*, *8B*, *9B*, *12B*, *13B* şi aşa mai departe. Peretele de încălzire constă din 28 canale verticale perechi.

Canalele verticale perechi se leagă între ele printr-o fereastră superioară (de trecere) şi una inferioară (de recirculare). Fiecare pereche de verticale este despărţită de perechea alăturată printr-un perete izolator. La acest sistem de cuptoare, canalele transversale (ce trec dintr-o parte în cea-

Scanned with OKEN Scanner

laltă) lipsesc. În dreptul fiecărei verticale sînt construite ferestruicile de observaţie, care răspund prin acoperişul cuptorului pînă în podul bateriei. Pereţii încălzitori au pe întreaga înălţime aceeaşi grosime, egală cu 105 mm. Acoperişul cuptoarelor are aceeaşi construcţie ca şi la cuptoarele cu canale trans-

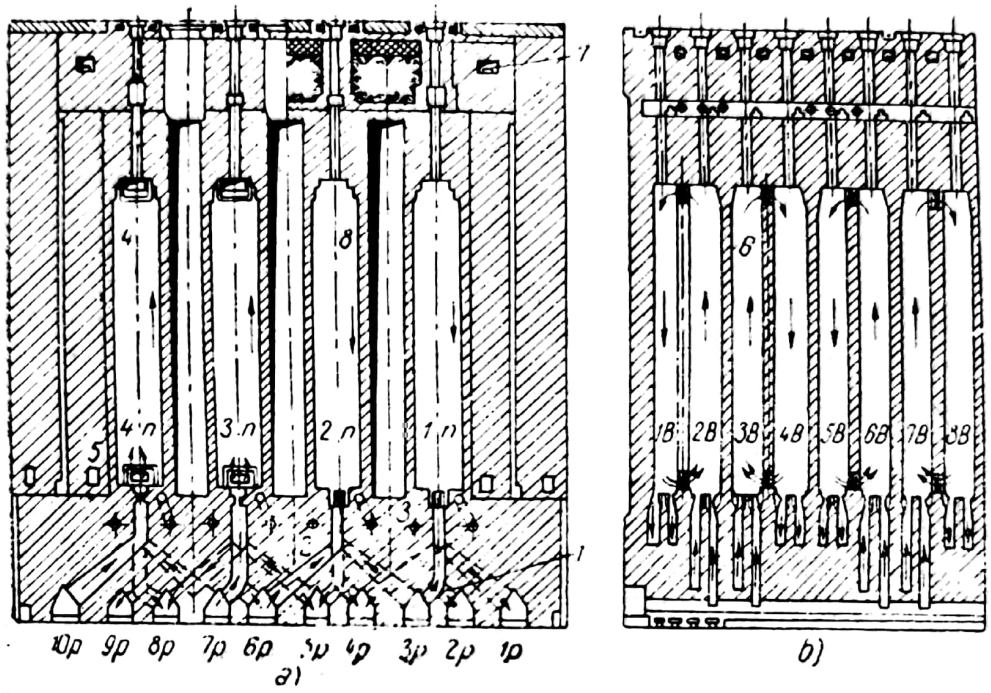


Fig. 88, Canale oblice de legătură între regeneratoare şi canalele verticale şi schema de recirculaţie:
a — secţiune transversală prin baterie; *b* — secţiune longitudinală prin perete:
1 — canal oblic scurt; *2* — canal oblic lung; *3* — canale de gaze; *4* — fereastră de trecere; *5* — fereastră de recirculare; *6* — perete izolator; *7* — ferestruici de observare; *8* — pereţii încălzitori

versale. Încălzirea cuptoarelor sistem Ghiprokoks cu gaz de furnal are loc ca şi la sistemul cu canale transversale.

La funcţionarea cuptorului de acest tip cu gaz de cocserie, toate regeneratoarele de curent ascendent (cele de gaz şi cele de aer) aduc aer şi cele de curent descendent evacuează produsele arderii. Gazul de cocserie se aduce în canalul de gaz din dreapta sau din stînga.

Deosebirea principală în schema încălzirii cuptorului cu canale transversale de cuptoarele cu canale perechi este următoarea: în cuptoarele cu canale transversale (care trec dintr-o parte într-alta), arderea are loc simultan în toate canalele verticale ale unui perete de încălzire. În acelaşi timp, la peretele opus, unit cu primul prin canalele transversale, are loc evacuarea produselor arderii. În cuptoarele cu canale perechi, arderea are loc simultan în toţi pereţii, dar în canale verticale diferite.

Cuptoarele cu canale perechi şi cu recirculaţie au următoarele avantaje faţă de cuptoarele cu canale transversale:

1. La ele lipseşte canalul orizontal continuu deasupra canalelor verticale, care micşorează stabilitatea construcţiei cuptorului.

2. La perioade egale de cocsificare, temperatura în cuptoarele cu canale perechi este cu 50° mai joasă decît în cuptoarele cu canale transversale. Din

Scanned with OKEN Scanner

ceastă cauză, cărămizile se găsesc sub tensiune mai mică şi sînt supuse mai puţin uzurii.

3. Rezistenţa (frecarea, contrapresiunea) ce o opun canalele, gazelor, aerului şi produselor arderii este de 2—2,5 ori mai mică decît în cuptoarele cu canale transversale. Datorită acestui fapt, diferenţa de presiune dintre curentul ascendent şi cel descendent în cuptoarele cu canale cu perechi cu recirculaţie,

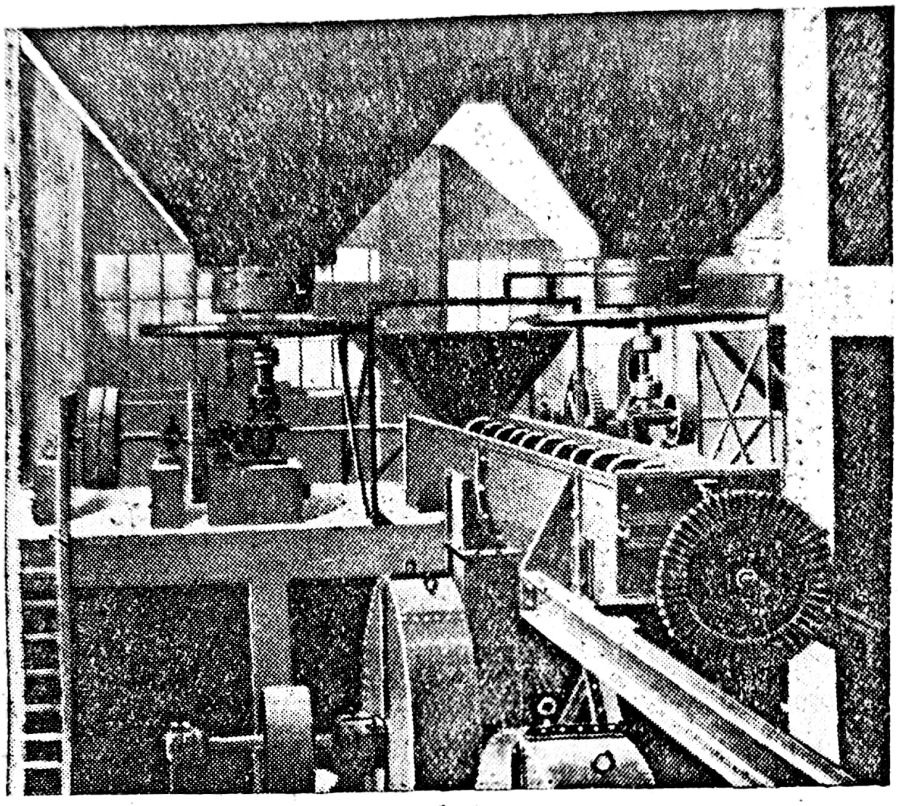


Fig. 89. Instalaţie de amestec şi măcinare.

este cu mult mai redusă, avînd ca urmare o mişcorare a scurgerilor prin pereţii de siguranţă (izolare) a regeneratoarelor şi prin pereţii camerelor de cocsificare.

4. Cele două conducte de gaz, dedesubtul fiecărui perete, au dimensiuni mai mici decît dacă ar fi unul singur. Aceasta permite confecţionarea cărămizilor, din care este construit canalul, din bucăţi întregi şi netăiate, ceea ce micşorează pierderile gazului de cocserie în regenerator.

5. Cele două conducte de gaz simplifică mult construcţia.

ε) **Deservirea cocseriei (încărcare şi descărcare).** Cărbunii mărunţi, 0—10 mm, aduşi din spălătorie, sînt trimişi în turnul de încărcare, de unde sînt apoi distribuiţi în transportoarele pentru deservirea camerelor de cocsificare. Acest turn este construit din beton şi compartimentat în silozuri astfel, încît să cuprindă mai multe sorturi de cărbune şi să constituie în acelaşi timp şi o rezervă a instalaţiei. Fundurile compartimentelor sînt de forma unor pîlnii, la baza cărora se află cîte un dispozitiv de descărcare cum şi talerul de dozare. Din compartimentele turnului, cărbunii se descarcă, prin aceste funduri, în vagonete, ce se pot mişca pe podul bateriei în vederea încărcării pe sus a camerelor de cocsificare. Dacă cărbunii trebuie în prealabil măcinaţi, atunci de la distribuitorul de pe fundul compartimentelor, pe o bandă rulantă, cărbunii

Scanned with OKEN Scanner

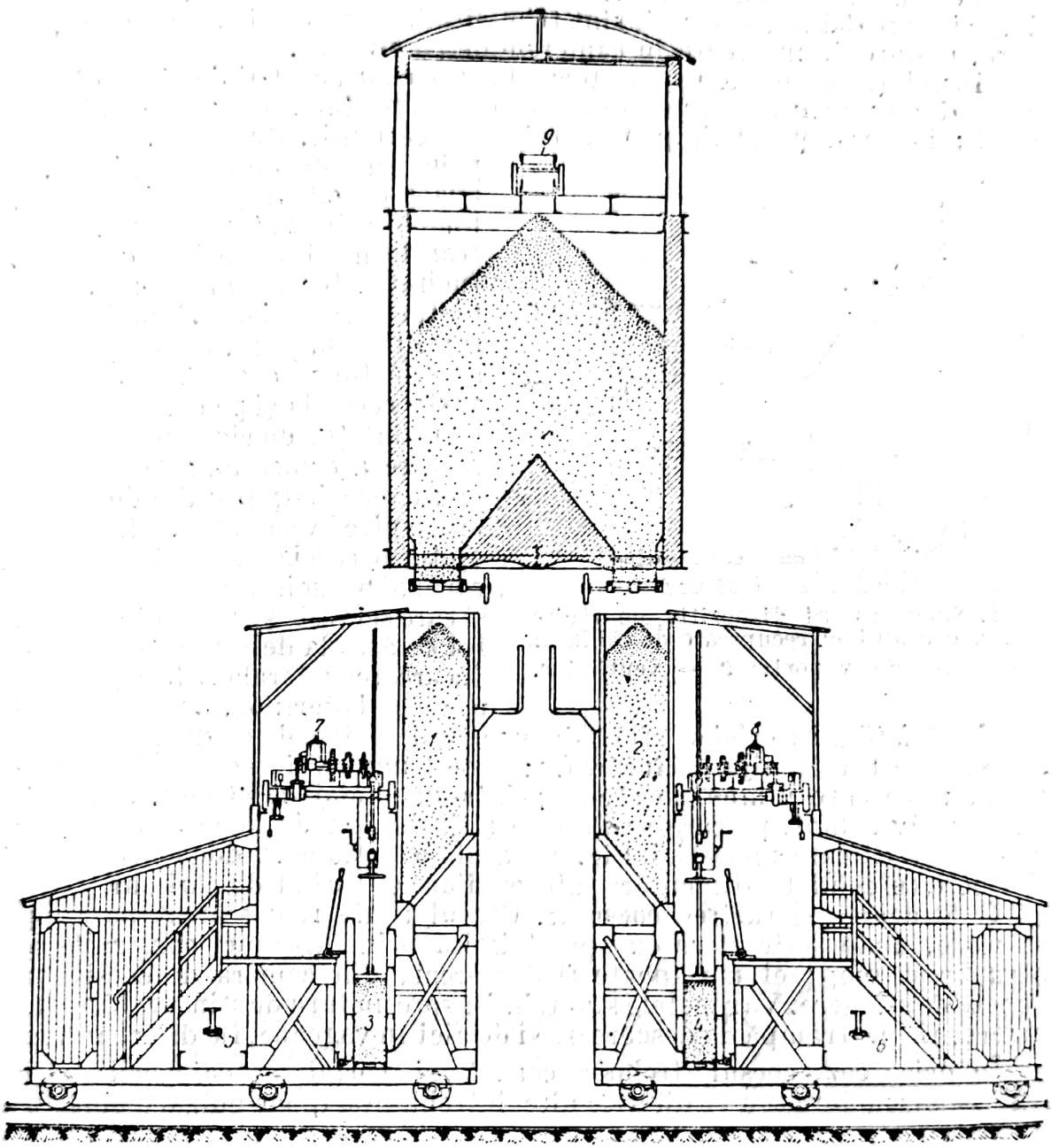


Fig. 90. Schema de alimentare cu cărbune a două maşini rulante de bătucire şi încărcare:
1 şi *2* — celule de alimentare; *3* şi *4* — paralelipipezi de bătucire; *5* şi 6 — tije; — *7* şi *8* — motoare; *9* — bandă de transport pentru aducerea cărbunilor în turn.

se transportă la o moară cu dezintegrator şi apoi se încarcă în vagonetele ce deservesc încărcarea; un dezintegrator de 1 600 mm diametrul inelului exterior, prevăzut cu patru inele, avînd turaţia de 200 — 300 rot/min, poate prelucra 35 — 50 t/h, forţa necesară fiind de 35 — 50 CP. Dacă trebuie amestecate mai multe sorturi de cărbuni, se trimit cărbuni stocaţi, din diversele compartimente, într-un amestecător, prin intermediul benzii rulante, pe care, din fiecare compartiment, cade cota corespunzătoare de cărbuni. Fig. 89 arată o instalaţie de amestec şi măcinare.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru încărcarea laterală, ceea ce este necesar în cazul în care se cere o bătucire prealabilă, cărbunii sînt trimişi într-o instalaţie de bătucire, pentru tasare, înainte de încărcare în camerele de cocsificare.

Instalaţia de bătucire este formată dintr-un paralelipiped cu dimensiuni ceva mai mici decît ale camerei de cocsificare, pe fundul căruia se află o talpă mobilă; în acest paralelipiped se introduc cărbunii, după ce au fost trecuţi prin amestecător şi moară. După adaos de cîteva procente de apă, cărbunele este bătut astfel, încît să se transforme într-un bloc compact. Bătucirea este deservită de un electromotor care acţionează maiurile de tasare. Prin urmare, instalaţia de tasare se află tot pe carul rulant care deserveşte cocseria şi pe care se mai găseşte şi instalaţia de ridicare a uşii de încărcare a camerelor; la extremitatea opusă paralelipipedului de bătucire se află o placă verticală fixată de o tijă, cu ajutorul căreia se împinge blocul de cărbuni bătucit în camera de cocsificare şi care serveşte şi la împingerea blocului de cocs la descărcare — expulsorul. Încărcarea laterală se face pe o singură parte a bateriilor, „partea maşină". Pe cealaltă faţă a bateriei se află uşile pentru deschiderile de descărcare. Descărcarea se face tot cu tija de încărcare; cocsul împins de această tijă iese din cameră, trece spre rampa de răcire printr-un ghidaj de cădere, ce se află pe un dispozitiv rulant, pe care se găseşte şi instalaţia de manevrare a uşilor de pe faţa de descărcare a bateriei. Fig. 90 arată o secţiune în două maşini rulante de bătucit cu celulele alimentare intermediare şi turnul de cărbuni.

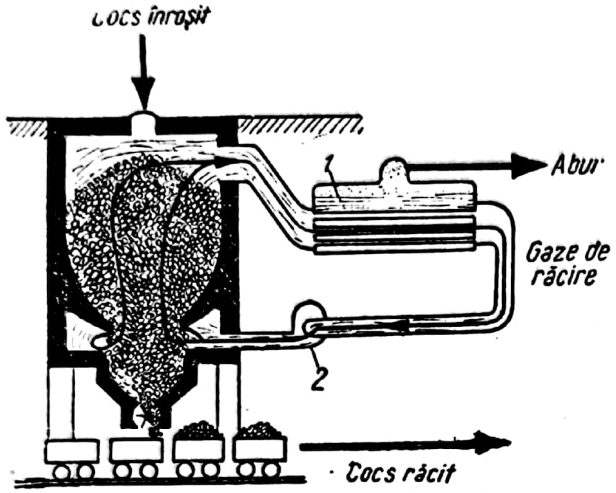


Fig. 91. Schema unui dispozitiv de răcire uscată a cocsului, cu recuperare de căldură: *1* — căldare de vapori; *2* — ventilator.

ζ) **Stingerea şi răcirea cocsului.** Cocsul poate fi descărcat pe rampa de descărcare, unde este stins cu apă, trimisă prin furtunuri construite anume pentru acest scop; el mai poate fi descărcat, din camera de cocsificare, în vagonete de stingere. Vagonetele sînt trimise spre un turn de stingere şi apoi, după stingere, fie pe o rampă de descărcare şi de aici în vagoane, fie direct în vagoane.

În orice caz, cocsul trebuie cernut şi sortat pe categorii: mărunţii merg la brichetare sau la diferite alte întrebuinţări, iar bulgării sînt trimişi la furnal.

Stingerea cu apă reprezintă o pierdere de căldură. Această pierdere calculată, considerînd temperatura cocsului la ieşire de 1 000°C, cu o căldură specifică medie de 0,4 kcal/kg·grd, şi o răcire de 250°C, cu o căldură specifică la această temperatură de 0,34 kcal/kg·grd, reprezintă circa 315 kcal/kg cocs; luînd o medie de randament în cocs de 70% faţă de cărbunele încărcat în cuptorul de cocs, pierderea de căldură pe un kilogram de cărbune va fi de circa 220 kcal, adică 3% din puterea calorifică a cărbunelui, sau 5% faţă de aceea a cocsului. Sînt necesare de aceea instalaţii care să recupereze această căldură.

Fig. 91 arată un dispozitiv de recuperare a căldurii sensibile a cocsului pe cale uscată. Cocsul, descărcat în cutia de descărcare, arde cu cantitatea mică de aer din cutie; gazele arse rezultate sînt primite în ţevile focare ale unei căldări de vapori, cu ajutorul unui ventilator, şi apoi recirculate peste

Scanned with OKEN Scanner

cocsul din cutie, Cocsul se răcește astfel pînă la 250°C; se obțin circa 0,35 t abur de 10 At pe tona de cocs răcit, cu un randament de 82% la căldare. Totuși, asemenea instalații nu sînt introduse.

η) **Bilanțul termic al cocseriei.** Se dau cîteva cifre cu caracter indicativ pentru consumul caloric prin pierderi în procesul de cocsificare:

— Pierderi prin radiații și conductivitate	40 kcal/kg cărbune
— Vaporizare	100 kcal/kg
— Căldură din cocs	270 kcal/kg
— Căldură din gaz	75 kcal/kg
— Pierderi la coș	145 kcal/kg
Total	630 kcal/kg cărbune cu 10% apă

Tabela 54. Randamente termice la diverse cuptoare de cocsificare

Numărul cuptoarelor	Lățimea medie a retortelor, în mm	Timpul de cocsificare, în h	Încărcătura pe cameră, în t	Umiditatea, în %	Consumul de căldură, în kcal/kg	Randamentul termic, în %
65	450	21,80	21,18	9,27	499	68,3
126	400	16,80	16,89	14,10	551	75,2
90	450	20,00	18,40	11,44	546	69,9
40	350	12,00	8,14	11,42	531	68,5
40	450	18,00	12,56	11,80	504	74,2
60	480	20,00	11,39	11,73	513	67,5
25	400	14,60	11,24	11,57	518	69,9
54	450	22,00	28,59	12,06	515	78,0
80	450	19,79	20,52	10,28	511	73,0

Cu cît cărbunii stau mai mult timp în cameră, cu atît randamentul termic este mai redus. Însă pentru compacizarea cocsului, după eliminarea gudroanelor, se cere un timp destul de lung de menținerea sa la temperatura ridicată a cuptoarelor, ceea ce influențează sensibil randamentul termic; acest timp va fi dependent și de lărgimea camerei de cocsificare.

Tabela 54 dă cîteva indicații utile pentru stabilirea randamentelor termice luate din experiențele industriale. Ele ilustrează influența lărgimii cuptorului asupra bilanțului termic.

Din diagrama pentru bilanțul termic pentru un cuptor de cocsificare cu regenerare (fig. 92) rezultă distribuția pierderilor de căldură.

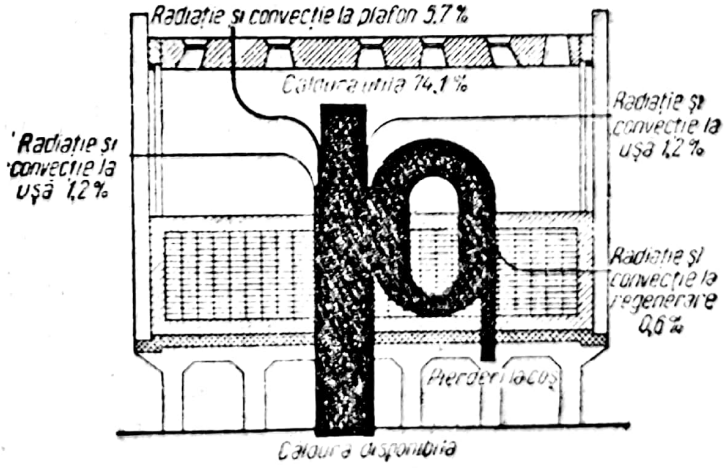


Fig. 92. Diagrama pierderilor de căldură la cuptorul de cocsificare

1. *Alcătuirea bilanțului termic al cocseriei (Șișakov).* Alcătuirea bilanțului termic de încălzire cuprinde pentru cocserie:

I. *Intrare*

1. Cantitatea de căldură rezultată din arderea gazului de încălzire . . . Q_1
2. Căldura sensibilă a acestui gaz la intrare în sistem . . . . . Q_2
3. Căldura sensibilă a cărbunelui încărcat . . . . . Q_3
4. Căldura sensibilă a aerului la intrare în regenerator . . . . . Q_4

II. *Ieșire*

1. Căldura sensibilă a cocsului la evacuare . . . . . Q_1'
2. Căldura sensibilă a gazului de cocserie la evacuare . . . . . Q_2'
3. Căldura sensibilă a umidității evaporate din cărbune . . . . . Q_3'
4. Căldura sensibilă a produselor volatile din cărbune . . . . . Q_4'
5. Căldura sensibilă și de reacție luate de gazele arse . . . . . Q_5'
6. Pierderile de căldură prin radiație și convecție . . . . . Q_6'

Ecuația bilanțului termic va fi:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = Q_1' + Q_2' + Q_3' + Q_4' + Q_5' + Q_6'.$$

Exemplu de alcătuire a unui bilanț termic de încălzire în cocserie folosind pentru încălzire gazul de cocs al uzinei. Se cocsifică un cărbune avînd următoarea analiză:

6,0% umiditate; 5,8% cenușă; 77,8% C; 4,3% H_2; 1,2% N_2; 4,9% O_2; 22,2% materii volatile.

Gazul de cocserie umed și fără aer are compoziția volumetrică:

2,96% CO_2; 1,96% C_nH_{2n}; 3,96% CO; 55,50% H_2; 25,50% CH_4; 7,82% N_2; 2,10% H_2O.

H_i pentru gazul umed . . . . . 4 015 kcal/m³N
Greutate specifică . . . . . 0,48 kgf/m³N
Randament gaz . . . . . 300 m³ N/t cărbune uscat
Randament gaz . . . . . 282 m³N/ t cărbune umed

2. *Bilanțul de materiale al procesului de cocsificare.*

Intrare	kg	%	*Ieșire*	kg	%
1. Cărbune umed	1 000	100	1. Cocs uscat	752,0	75,20
2. Aer aspirat	30,4	3,04	din care:		
			a) metalurgic	692	69,2
			b) alune	38	3,8
			c) mărunt	22	2,2
			2. Gudron	22,6	2,26
			3. Ape amoniacale	81,7	8,17
			4. Gaz	136,0	13,60
			5. Benzen	5,6	0,56
			6. Amoniac	2,4	0,24
			7. Pierderi (diferență)	30,1	3,01
Total	1 030,4	103,04		1030,40	103,04

Aerul aspirat se calculează din oxigenul găsit în compoziția gazului și care nu poate proveni decît din aspirație.

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea K, în kg, a gazelor și aerului aspirate se determină prin relația:

$$K = 1{,}25 \cdot v \cdot \frac{N_2 - N_2'}{Z}, \qquad (32)$$

în care: v este randamentul gazului fără aer (fără oxigen), în m³N/kg;
N_2 — conținutul de azot în gazul de cocserie fără aer, în % —vol.;
N_2' — conținutul de azot în gazul de cocs normal (1,5—2,0%), în % — vol;
Z — conținutul de azot în produsele aspirate, în % — greut. (Z=77—84%).

Pentru exemplul luat, calculat astfel, cantitatea de aer aspirat este de 30,4 kg/t.

Dacă se consideră că x este cantitatea de gaze consumate la încălzire, în m³ N; temperatura gazului — 20°C; căldura specifică a gazului 0,35 kcal/m³ N·grd; căldura specifică a cărbunelui la 20°C este de 0,255 kcal/kg·grd; cantitatea de apă 60 kg/t cărbune; cantitatea de cărbune uscat 940 kg/t cărbune umed; cantitatea de aer se calculează pentru 1m³N gaz, cu coeficient de exces de 1,25, din relația:

$$\left(\frac{H_2}{2} + 2CH_4 + \frac{CO}{2} + 3C_mH_n\right)\frac{1{,}25}{21} = 5 \text{ m}^3 \text{ N}.$$

Căldura specifică a aerului este 0,3 kcal/m³ N·grd.

În bilanțul termic de încălzire, *la intrare*, la tona de cărbune cocsificat vor fi:

1. $Q_1 = 4\,015 \cdot x$ kcal.
2. $Q_2 = 20 \cdot 0{,}35 \cdot x = 7 \cdot x$ kcal.
3. $Q_3 = 60 \cdot 20 \cdot 1 + 940 \cdot 20.0{,}255 = 5\,994$ kcal.
4. $Q_4 = 0{,}3 \cdot 20{\cdot}5 \cdot x = 30{,}0 \cdot x$ kcal.

La ieșire, la tona de cărbuni vor fi:

1. $$Q_1' = r_k \cdot c_k \cdot t_k; \qquad (33)$$

$$c_k = \frac{A_k \cdot c_a}{100} + \frac{B_k \cdot c_b}{100}, \qquad (34)$$

în care: r_k — randamentul în cocs (= 752 kg/t cărbune);
c_k — căldura specifică a cocsului, în kcal/kg · grd;
t_k — temperatura cocsului (= 1 000°C);
A_k — conținutul de cenușă în cocs (= 7,6%);
B_k — conținutul masei combustibile în cocs (= 92,4%);
c_a — căldura specifică a cenușei între 0 și 1 000°C(= 0,254 kcal/kg·grd);
c_b — căldura specifică a masei combustibile în cocs (=0,382 kcal/kg·grd),

Deci:

$$Q_1' = 752\left(\frac{7{,}6 \cdot 0{,}254}{100} + \frac{92{,}4 \cdot 0{,}382}{100}\right) \cdot 1\,000 = 278\,992 \text{ kcal}.$$

2. $$Q_2' = v \cdot c_2 \cdot t_2, \qquad (35)$$

în care: v este randamentul în gaz la 1 t cărbune umed;
t_2 — temperatura gazului (= 750°C);
c_2 — căldura specifică a gazului, între 0 și 750°C (=0,4 kcal/m³N · grd).

Deci:

$$Q_2' = 282 \cdot 0{,}4 \cdot 750 = 84\,600 \text{ kcal}.$$

3. $$Q_3' = U\,(i + c_u \cdot t), \qquad (36)$$

în care: U este cantitatea de apă rezultată, în kg;
i — entalpia vaporilor de 100°C;
t — temperatura aburului (se presupune că se elimină la 300°C);
c_u — căldura specifică a vaporilor de apă la 100—300°C (= 0.462 kcal/kg · grd).

Scanned with OKEN Scanner

Deci:

$$Q_3' = 81{,}7\ [637 + 0{,}462(300 - 100)] = 63\ 020 \text{ kcal.}$$

4. $$Q_4' = A \cdot c_a \cdot t + G\,(i_g + c_g \cdot t) + B\,(i_b + c_g \cdot t), \tag{37}$$

în care: A este randamentul de amoniac (= 2,4 kg/t cărbune);
G — randamentul de gudron (= 22,6 kg/t cărbune);
B — randamentul de benzen (= 5,6 kg/t cărbune);
c_a, c_g, c_b — căldurile specifice respective;
i_g și i_b — căldura de evaporare a gudronului și benzenului.

Se consideră ieșirea sub boltă la 750°C.

Deci:

$$Q_4' = 2{,}4 \cdot 0{,}718 \cdot 750 + 22{,}6(85 + 0{,}6 \cdot 750) + 5{,}6(90 + 0{,}4 \cdot 750) = 15\ 367 \text{ kcal.}$$

5. $$Q_5' = V_f \cdot c_f \cdot t_f \cdot x, \tag{38}$$

în care la exces de aer 1,25 și ardere completă:
t_f este 300°C, la ieșirea din regenerator;
V_f — cantitatea de gaze arse la 1 m³ N gaz de cocs;
c_f — căldura specifică a gazelor arse între 0 și 300°C (=0,323 kcal/m³N·grd).

La arderea a 1 m³ N gaz de cocserie cu un exces de aer de 1,25 se vor obține gaze arse:

$$CO_2 + H_2O + N_2 + O_2 = 0{,}37 + 1{,}10 + 4{,}08 + 0{,}21 = 5{,}76 \text{ m}^3\text{N.}$$

Deci:

$$Q_5' = 5{,}76 \cdot 0{,}323 \cdot 300 \cdot x = 558\ x \text{ kcal.}$$

6. Q_6' este pierderea de căldură pe oră prin radiație și convecție, care are loc la uși, boltă, zidurile de la capetele cuptoarelor și zidurile exterioare ale regeneratoarelor.

Deci:
a) la uși, suprafața $(0{,}375 + 0{,}425) \cdot 4 = 3{,}2 \text{m}^2$; $t = 120°C$;
b) la boltă, suprafața $1{,}1 \cdot 12 = 13{;}2 \text{ m}^2$; $t = 60°C$;
c) la pereții cuptorului, suprafața $(0{,}725 + 0{,}675) \cdot 4 + (0{,}375 + 0{,}425) \cdot 1 = 6{,}4 \text{ m}^2$; $t = 95°C$;
d) la pereții regeneratorului: $2 \cdot 1{,}1 \cdot 4{,}5 = 9{,}9 \text{ m}^2$; $t = 55°C$.

Pierderile generale de căldură prin radiație și convecție, în kcal/h, se determină prin formula:

$$Q_6' = S\,(\alpha_r + \alpha_c)\,(t_1 - t_2), \tag{39}$$

în care: S este suprafața de pierderi de căldură, în m² ;
α_r — coeficientul de transmitere a căldurii prin radiație, în kcal/m² · h · grd;
α_c — coeficientul de transmitere a căldurii prin convecție, în kcal/m² · h · grd;
t_1 — temperatura suprafeței, în °C;
t_2 — temperatura aerului, în °C,

Coeficientul de transmitere a căldurii prin radiație, α_r, în kcal/m²·h · grd, se calculează din formula:

$$\alpha_r = 4\,\frac{\left[\frac{T_1}{100}\right]^4 - \left[\frac{T_2}{100}\right]^4}{t_1 - t_2}, \tag{40}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care:

$$T_1 = t_1 + 273; \quad T_2 = t_2 + 273;$$

iar 4 este 4,96 × 0,8 produsul între coeficientul de radiație al corpului negru și gradul de negreală al peretelui cuptorului.

Coeficientul de transmitere a căldurii prin convecție, în kcal/m²·h·grd, se determină prin relația:

$$\alpha_c = 5{,}0 + 3{,}4\,v\,, \tag{41}$$

în care: v este viteza mișcării aerului lîngă perete, evaluată la 4 m/s.

Deci, priederile de căldură prin convecție și radiație vor fi:

a) la uși:	q_a	$= (5{,}0 + 3{,}4 \cdot 4 + 6{,}6)(120 - 20) \cdot 3{,}2$	$= 8\,064$ kcal/h
b) la boltă:	q_b	$= (5 + 3{,}4 \cdot 4 + 5)\,(60-20) \cdot 13{,}2$	$= 12\,461$ kcal/h
c) la pereți:	q_c	$= (5 + 3{,}4 \cdot 4 + 6)\,(95-20) \cdot 6{,}4$	$= 11\,808$ kcal/h
d) la regenerator:	q_d	$= (5 + 3{,}4 \cdot 4 + 5)(55-20) \cdot 9{,}9$	$= 8\,180$ kcal/h
		Total	40 513 kcal/h

Dacă se consideră șarja cuptorului de 15 t cărbune umed pe o perioadă de cocsificare de 15 h, atunci:

pierderile, la tona de cărbune încărcat, vor fi 40 513 · 15 : 15 = 40 513 kcal/t.

Pierderile la deschiderea ușilor și prin conductivitate în pămînt sînt socotite la 10% din valoarea de mai sus, adică 4 051 kcal.

Deci,

$$Q_6' = 40\,513 + 4\,051 = 44\,564 \text{ kcal.}$$

Ecuația bilanțului termic de încălzire va fi,

$$\overbrace{4\,015\,x + 7\,x + 5\,994 + 30\,x}^{\text{Intrare}} = \overbrace{278\,992 + 84\,600 + 63\,020 + 15\,367 + 558\,x + 44\,564}^{\text{Ieșire}}$$

$$x = 137{,}5 \text{ m}^3\text{N/t cărbune.}$$

Deci, la 1 kg cărbune se consumă

$$4\,015 \cdot 0{,}1375 = 552 \text{ kcal/kg,}$$

adică

$$\frac{137{,}5 \cdot 100}{282} \cong 50\%$$

din cantitatea totală de căldură a gazului de cocserie produs.

În general, se consumă între 520 și 650 kcal/kg cărbune umed.

Bilanțul termic al încălzirii cuptoarelor de cocs, la tona de cărbune, este dată în tabela 55.

Se vede că se pierde în întregime căldura gazelor arse la plecarea în atmosferă și căldura radiată; restul este utilizat la încălzirea cărbunilor și a produselor de cocsificare pînă la temperatura de cocsificare, deci utile.

Randamentul termic este deci:

$$100 - (13{,}64 + 7{,}91) = 79{,}45\%.$$

În general, randamentul termic variază între 70 și 79%; pierderile față de mediul înconjurător fiind între 7 și 13%, iar pierderile cu gaze arse între 13 și 22%.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 55. Alcătuirea bilanțului termic

Călduri intrate	kcal	%	Călduri ieșite	kcal	%
1. Căldura chimică adusă de gazul de cocserie consumat pentru încălzire	4 015 · 137,5 = = 552 062,5	98,03	1. Căldura sensibilă a cocsului evacuat	278 992	49,56
2. Căldura sensibilă a gazului consumat	7 · 137,5 = = 963,5	0,17	2. Căldura sensibilă a gazului de cocserie evacuat	84 600	15,03
3. Căldura sensibilă a cărbunelui	5 994	1,07	3. Căldura sensibilă a umidității evaporate din cărbune	63 020	11,13
4. Căldura sensibilă a aerului la intrare	30 · 137,5 = = 4 125	0,73	4. Căldura sensibilă a produselor volatile din cărbune	15 367	2,73
			5. Căldura luată de gazele arse	588·137,5 = = 76 725	13,64
			6. Pierderi de căldură prin radiații și convecție	44 440	7,91
Total	563 144	100,00	Total	563 144	100,00

INSTALAȚII PENTRU RECUPERAREA SUBPRODUSELOR

Produsele volatile, generate din cocsificare, formează un amestec galben-cafeniu de gaze și vapori, a căror temperatură, la ieșirea din camera de cocsificare, este de 600 — 750°C. Ele sînt formate din gaze propriu-zise, însoțite de componenți ce pot fi separați, fie pentru epurarea gazului, fie pentru valorificarea lor. Compoziția unui metru cub de gaz la ieșirea din coloana montantă este următoarea:

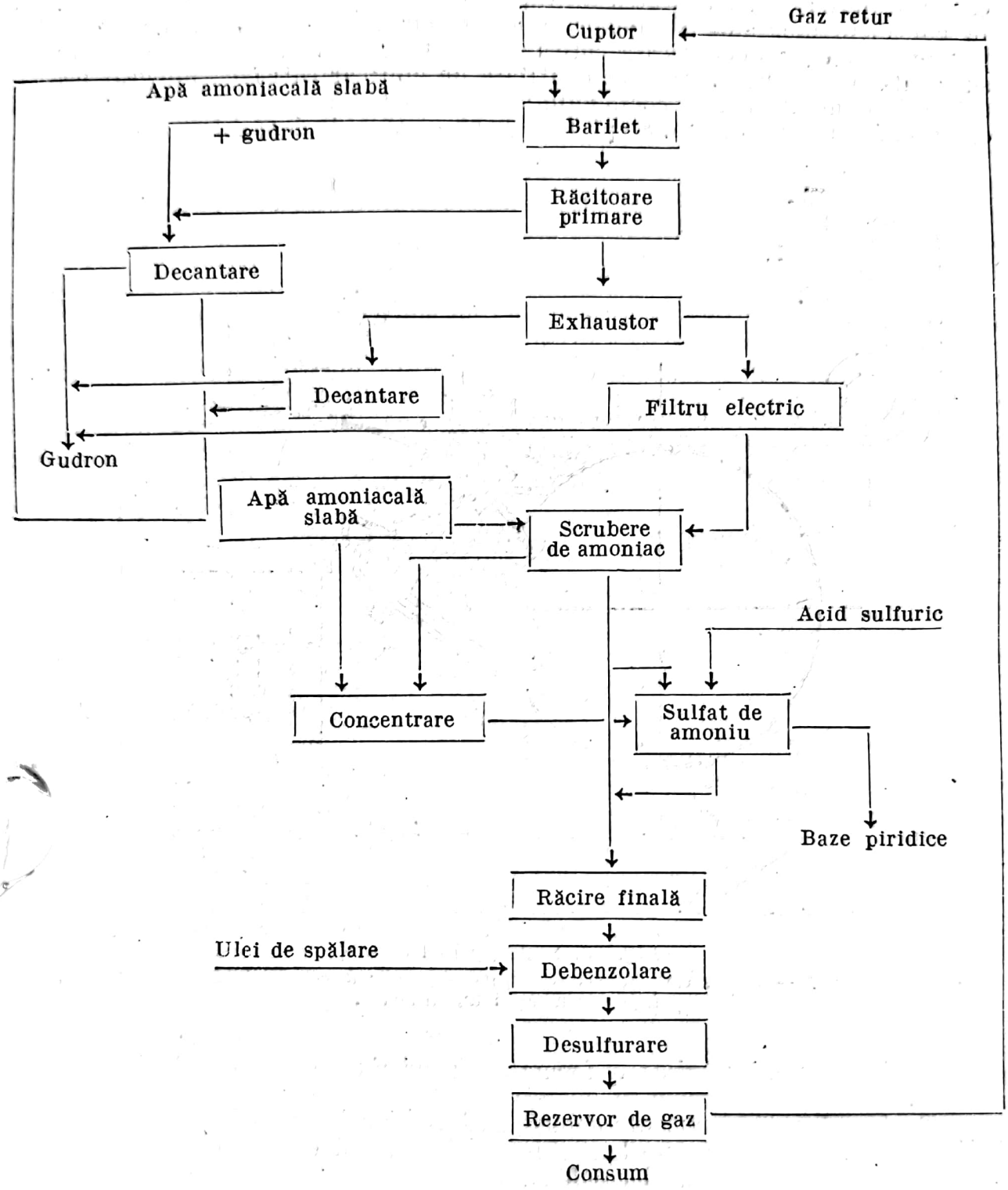
Gudron	100 — 120 g	Hidrogen sulfurat	6 — 45 g	(după conținutul de sulf al cărbunilor)
Amoniac	7 — 10 g			
Benzen brut	25 — 35 g	Naftalină	6 — 8 g	
Acid cianhidric	0,1 — 1 g	Baze piridice	0,4 — 0,5 g	
		Vapori de apă	300 — 400 g	

Schema circulației gazelor de la cuptor pînă la rezervor este dată la pag. 251.

COLOANELE MONTANTE ȘI BARILETUL

Produsele volatile ieșite din camera de cocsificare se ridică pe o coloană montantă de fontă, verticală, legată la fiecare cameră. Coloanele montante sînt scurte și căptușite cu șamotă, pentru a se evita răcirea produselor volatile în timpul trecerii prin coloană. Răcirea se poate face cu aer sau apă; în acest

Scanned with OKEN Scanner



caz, este necesar şi un orificiu prin care să se poată desfunda atunci cînd se fac depozite de gudron solidificat.

Dacă coloanele montante sînt răcite prin manta de apă, atunci ele pot face funcţie de căldare de vapori. În acest caz, se poate reduce răcirea ulterioară în barilet şi se recuperează căldura vaporilor de gudron şi a gazelor

Scanned with OKEN Scanner

care ies din cuptor. Cantitatea de vapori produsă prin recuperarea de căldură în coloanele montante se poate ridica la circa 2,8—2,9 kg abur de 6 At, pentru o tonă şarjă cocsificată, adică 18 — 20 kg abur la un metru pătrat de suprafaţă de încălzire. Această cantitate de abur ar satisface integral necesităţile de abur ale uzinei cocso-chimice. Exploatarea unei asemenea instalaţii este însă foarte complicată. Se preferă de aceea să se izoleze coloana astfel, încît

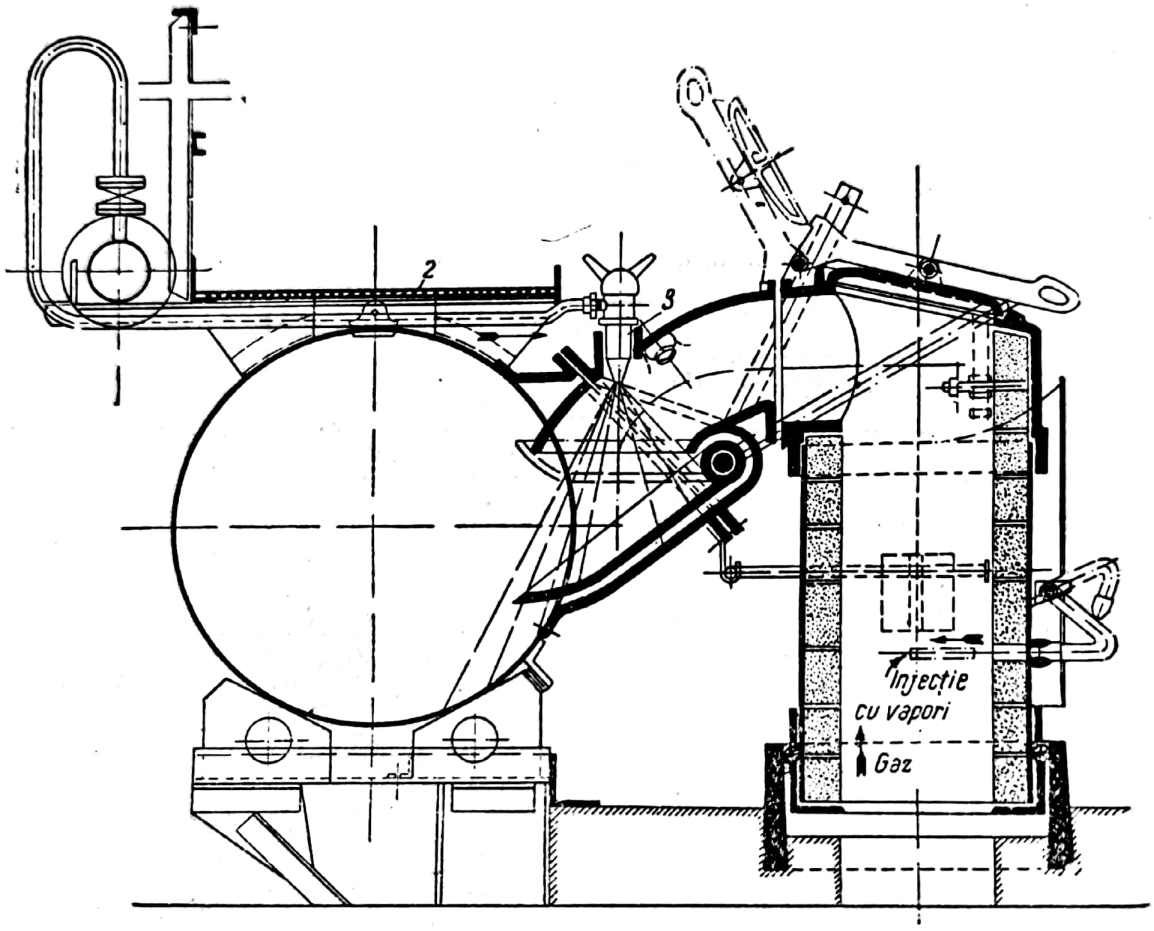


Fig. 93. Secţiune în barilet:
1 — barilet; *2* — dispozitiv pentru stropire cu apă; *3* — orificiu cu duze pentru injectarea apei amoniacale.

să se împiedice condensări ce ar forma depuneri şi care ar putea bloca drumul gazelor.

Toate coloanele montante debuşează într-un colector orizontal de gudron, *bariletul* (fig. 93), aşezat de-a lungul bateriei şi avînd o mică înclinaţie pentru a uşura curgerea produsului condensat.

În unele instalaţii se lucrează cu două barilete.

Ventilele care stabilesc legătura dintre coloană şi barilet permit izolarea bariletului la încărcarea camerelor; de altfel, între fiecare coloană şi barilet există închidere hidraulică. La partea superioară a coloanelor se mai prevede un capac prin care gazele, formate în timpul încărcării şi descărcării camerelor să găsească acces liber în atmosferă; în instalaţiile moderne, gazele sînt aspirate prin ejectoare cu abur şi refulate în barilet.

Scanned with OKEN Scanner

Cuplarea şi decuplarea cuptorului cu bariletul se face printr-un ventil. In barilet se injectează apa amoniacală printr-un orificiu cu duze. În coloană se mai pot injecta vapori pentru curăţirea coloanei montante sau pentru cazul încărcării fără fum a cuptorului.

Condensatul din barilet este format din apă amoniacală şi gudron. Ele se scurg din barilet în instalaţia de decantare, în care se separă după greutatea specifică.

Apa amoniacală decantată este pompată într-un răcitor, de unde, răcită, este readusă în circuitul de spălare. Este de preferat ca apa amoniacală introdusă pentru irigaţie în barilet să nu fie răcită la o temperatură sub 73 — 75°C, deoarece apa rece măreşte viscozitatea gudronului din barilet şi îngreunează evacuarea sa.

Căldura sensibilă a vaporilor de gudron este însă pierdută. De asemenea, gazele necondensate vor fi foarte bogate în vapori de apă. De aceea, s-a încercat o recuperare de căldură în coloanele montante, dar s-a renunţat apoi.

În barilet, gazele ieşite din cuptor cu o temperatură de 600 — 750°C, sînt răcite, prin spălare, la 80 — 95°C. Răcirea se face cu gudroane uşoare, dar mai ales cu apă amoniacală slab pulverizată prin duze, la 0,8—1,2 At. Se consumă 5 — 6 m^3 apă amoniacală pentru 1 t şarjă; se condensează circa 60 — 65% din gudronul format.

Bariletul mai îndeplineşte şi funcţia de omogenizator al gazelor ce ies din diferitele camere de cocsificare aflate în stadii diferite de cocsificare; se trimite astfel un gaz uniform în conducta principală de gaze.

CONDUCTA DE GAZ DE LA BARILET LA RĂCITOARELE PRIMARE ŞI SEPARATORUL HIDRAULIC DE PE CONDUCTĂ

De la barilet, la răcitoarele primare, produsele trec printr-o conductă slab înclinată. În general pentru două baterii se foloseşte o conductă. Dacă sînt mai multe baterii, fiecare pereche de baterii canalizează gazul pe o singură conductă, legată de un sistem propriu de răcire.

Diametrul conductei de gaz, care leagă bariletul de răcitoare, este de 1 000 — 1300 mm, iar viteza de curgere a gazului prin conductă, de 10—16 m/s. Pentru controlul circulaţiei gazului pe conductă se prevăd orificii speciale, închise cu dopuri metalice. În uzinele moderne, pe conductă se aşază un separator hidraulic — sac de gudron — care are rolul să facă o separare a produselor condensate de gazele necondensate, astfel încît gazele să treacă în instalaţiile de răcire, iar condensatul de pe conductă — gudron şi apă amoniacală — la decantoarele de gudron.

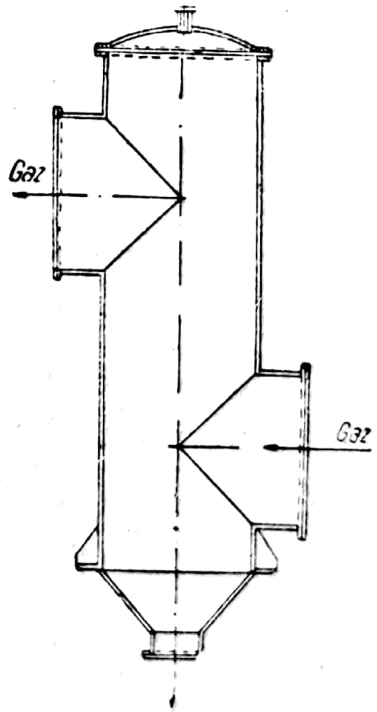


Fig. 94. Separator hidraulic pe conducta dintre barilet şi răcitor.

Separatorul hidraulic (fig. 94) este alcătuit dintr-o ţeavă verticală avînd acelaşi diametru cu conducta. Ţeava este prevăzută cu trei deschideri: două laterale la nivel diferit, astfel încît gazul să intre prin deschiderea laterală inferioară şi să iasă prin deschiderea superioară mergînd la răcire; deschiderea din fundul ţevii serveşte la scurgerea condensatelor spre instalaţia de decantare a gudronului.

Scanned with OKEN Scanner

INSTALAȚIA DE DECANTARE A GUDRONULUI

Gudronul se scurge, din separatorul hidraulic de pe conductă și din barilet, printr-o conductă cu o pantă minimă de 1 : 40, spre secția de decantare, în care se face separarea apei amoniacale de gudron, iar după decantare, în rezervoarele de depozitare, separate, pentru apa amoniacală și pentru gudronul

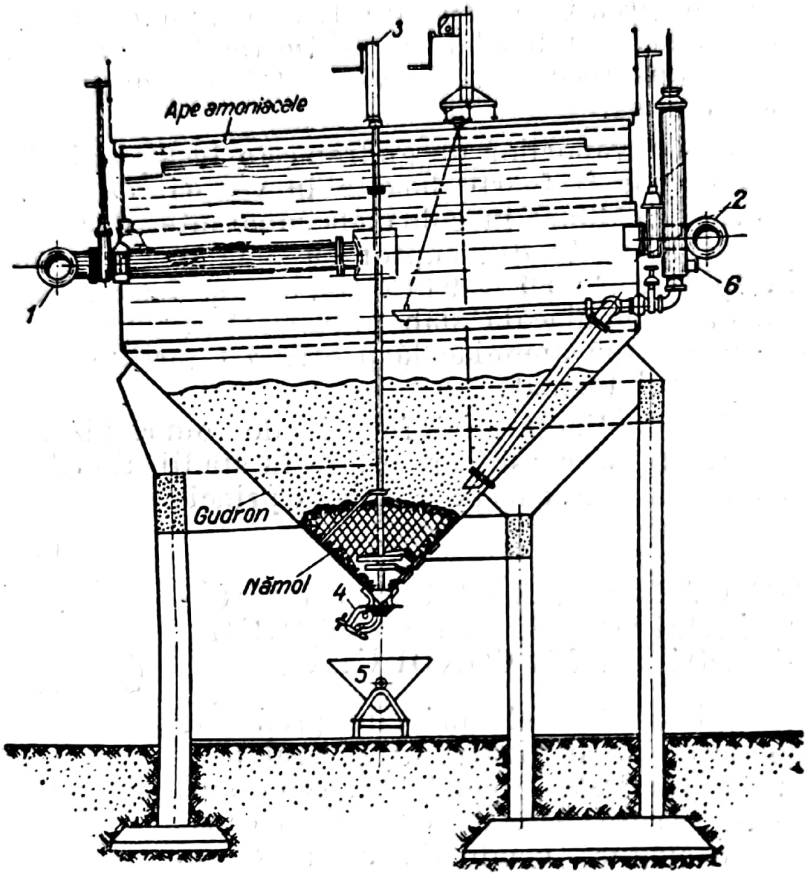


Fig. 95. Decantor de gudron:
1 — conductă de intrare pentru condensat; 2 — conductă pentru ieșirea apei amoniacale; *3* — dispozitiv de manevrare a închizătorului cu plută; *4* — știuț cu ventil pentru îndepărtarea nămolului; *5* — vagonet; *6* — ieșirea gudronului.

decantat. Decantorul (fig. 95) este un rezervor de oțel nituit sau de beton armat, cu fund conic. Capacitatea lui trebuie să fie de 2,5—3,5 m³ pentru o tonă șarjă pe oră; se calculează după cantitatea de gudron produsă în două zile, cu 14 — 20% apă.

Apa amoniacală se scurge din decantor cu 0,4 m/s, iar gudronul cu 0,1 m/s.

Pentru a ușura separarea, decantorul se construiește cît mai înalt, pentru ca lichidele să prezinte coloane înalte, în scopul de a ușura separarea între ele.

În afară de gudron și apă amoniacală, condensatul mai conține și un nămol care se adună în fundul decantorului, de unde se scoate o dată la 5 — 15 zile. Depunerea nămolului este ușurată de temperatura din decantor, 75 — 85°C, care de altfel ușurează și decantarea gudronului.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a împiedica depunerea nămolului pe pereţii conici ai decantorului, instalaţiile moderne îl evacuează prin raclare mecanică; în acest caz decantorul este format dintr-un rezervor dreptunghiular (fig. 96) la care, la un capăt, fundul orizontal se ridică în sus, formînd o pantă; pe fund circulă un

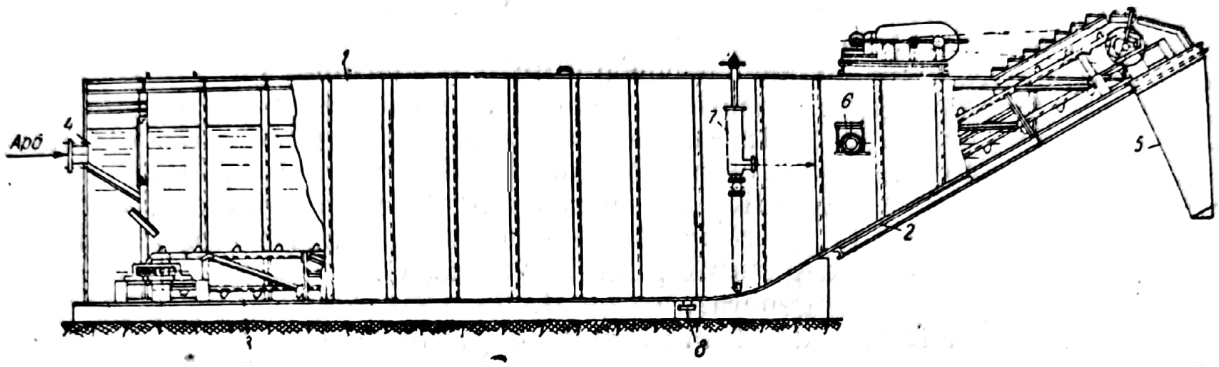


Fig. 96. Schema unei instalaţii de evacuare mecanică a nămolului din decantorul de gudron:
1 — rezervor dreptunghiular; *2* — fundul înclinat al rezervorului; *3* — raclor cu lopeţi; *4* — deschideri pentru intrarea condensatului; *5* — jgheab de evacuare a nămolului; *6* — racord pentru ieşirea apei amoniacale; *7* — regulator de nivel; *8* — ştuţ de curăţire.

raclor cu lopeţi; condensatul intră printr-o deschidere şi curge înainte. Gudronul se decantează între timp, iar nămolul cade la fund, de unde este tras afară cu lopeţile raclorului şi evacuat printr-un jgheab. Apa amoniacală iese printr-un racord, iar gudronul prin regulatorul de nivel. Eficienţa decantării merge pînă la obţinerea unui gudron cu mai puţin de 5% apă, în general cu 2—3% apă. Gudronul decantat trece apoi în rezervorul de gudron; nămolul este evacuat în vagonete şi folosit drept combustibil sau aruncat, iar apa amoniacală este repartizată: o parte se întoarce în barilet, alta merge la răcitoarele primare de contact direct, iar restul la prelucrarea amoniacului în coloanele cu var. În unele uzine, îndepărtarea nămolului se face înaintea decantorului, în instalaţii prevăzute cu colectoare preventive de nămol. Colectorul preventiv de nămol (fig. 97) este format dintr-o cutie de tablă de oţel cu un perete înclinat.

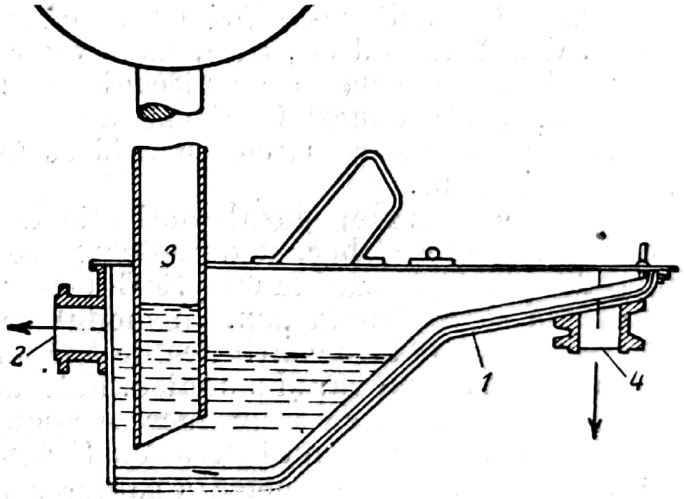


Fig. 97. Colector preventiv de nămol:
1 — cutia colectorului; *2* — evacuarea apei amoniacale şi a gudronului; *3* — conductă de intrare pentru apă şi gudron; *4* — evacuarea nămolului.

El se aşază sub conducta de gaz, lîngă răcitoare. Apa amoniacală şi gudronul, cu nămolul însoţitor, se scurg printr-o ţeavă în colector, în care, la fund, cade nămolul, iarapa şi gudronul curg mai departe prin conducta respectivă la decantor.

Scanned with OKEN Scanner

RĂCITOARELE PRIMARE

Pentru debenzolare, pentru recuperare de amoniac ca şi pentru o bună separare a gudroanelor, gazele trebuie răcite mai departe pînă la circa 10—12°C. Răcirea bună reduce şi cantitatea de vapori de apă din gaz, ceea ce echivalează cu o uscare a gazului şi are ca efect o reducere a capacităţii pompelor de aspiraţie şi refulare, şi deci a consumului de energie.

Prezenţa amoniacului insuficient captat, la ajungerea gazului în staţia de debenzolare, are ca efect distrugerea aparaturii şi impurificarea uleiului de spălare; de asemenea, răcirea completă, înainte de intrarea gazelor în conductele de gaz, trebuie să împiedice depunerea naftalinei în conducte. De aceea, din barilet, gazele trec la răcire în răcitoare cu apă, numite *răcitoare primare* în care se face o răcire a gazului pînă la 25—26°C.

Răcirea gazelor, în general, se poate face cu aer sau cu apă. Răcirea cu aer nu poate fi făcută decît indirect şi depinde de temperatura mediului exterior.

Răcitoarele cu aer sînt formate din cilindri de tablă de oţel cu pereţi dubli, de tipul răcitoarelor inelare; avînd o productivitate redusă, ele nu mai sînt folosite la răcirea primară în uzinele de cocs.

Răcitoarele cu apă prezintă avantajul unor suprafeţe de răcire mai mici, iar eficacitatea lor nu este legată de temperatura aerului. Ele pot lucra: 1) prin contact direct; 2) prin contact indirect.

α) **Răcirea directă**. Gazul, care la ieşirea din barilet. are temperatura de 80—90°C, este trecut printr-un spălător — scruber — în care răcirea se face prin stropire cu apă slab amoniacală şi răcită. Gazul se răceşte astfel la 25—35°C ceea ce provoacă o condensare parţială a gudronului antrenat în gaz; se separă parţial naftalina şi se condensează vaporii de apă. Gudronul şi apa condensate în răcitoarele primare, se scurg de asemenea la decantoare de gudron. Ceaţa de gudron, care, după răcire, mai este antrenată în gaz, va fi reţinută la degudronatoarele mecanice sau electrostatice şi în exhaustor.

Gazul astfel epurat trece mai departe la o preîncălzire tubulară; preîncălzit, intră în saturatoarele cu acid sulfuric, unde se fixează amoniacul ca sulfat de amoniu.

În unele uzine, gazul mai este trecut în prealabil într-un epurator, care este tot un scruber, unde spălarea se face cu apă amoniacală caldă, cu scopul de a încălzi gazul la 60—70°C, pentru ca o parte din amoniacul din apa amoniacală să revină în gaz. În modul acesta se îmbogăţeşte gazul în amoniac, ceea ce va reduce cantitatea de apă amoniacală ce ar urma să fie prelucrată în coloanele cu var şi amoniac. Este mai avantajos să se prelucreze amoniacul din gaz decît să se prelucreze apele amoniacale. Totuşi, s-a renunţat la evaporator, deoarece nu lucrează satisfăcător, mai ales că, prin urcarea temperaturii gazului, se îngreunează captarea bazelor piridinice din gaz.

În fig. 98 se arată schema instalaţiei de răcire primară a gazelor prin contact direct şi a instalaţiei de separare şi decantare a gudronului şi a apei amoniacale. Gazul, aspirat de o pompă, trece din barilet pe conductă în separator şi apoi în scrubere, unde vine în contact direct cu o ploaie de apă slab amoniacală şi răcită. Condensatul din răcitorul primar şi apa amoniacală de răcire trece într-un decantor.

Din acest decantor gudronul, care se separă jos, trece, printr-un regulator de scurgere, într-un colector intermediar de gudron şi este tras, de o pompă, în rezervorul de gudron.

Scanned with OKEN Scanner

Apa amoniacală de deasupra gudronului trece din decantor în colectorul intermediar de apă amoniacală şi este trasă de o pompă la răcitoarele irigate, pentru a fi răcită şi reintrodusă: o parte, în circuitul cu scrubere, altă parte, în colector, de unde, prin pompă, să treacă la irigarea bariletului; în sfîrşit, o a treia parte din apa amoniacală — excedentul — este luată chiar din decantor şi trecută la rezervorul de apă amoniacală, de unde trece la fabrica de sulfat de amoniu. Gudronul şi apa amoniacală, separate în separatorul hidraulic de pe conducta de legătură dintre barilet şi răcitoarele primare, se scurge în decantoarele de gudron. Apa amoniacală trece în colectorul intermediar, de unde, prin pompă, este trimisă la irigarea bariletului; gudronul, prin regulatorul de nivel, este trimis în colectorul intermediar şi, prin altă pompă, la rezervorul de gudron. În vagonete se evacuează nămolul de pe fundul decantoarelor.

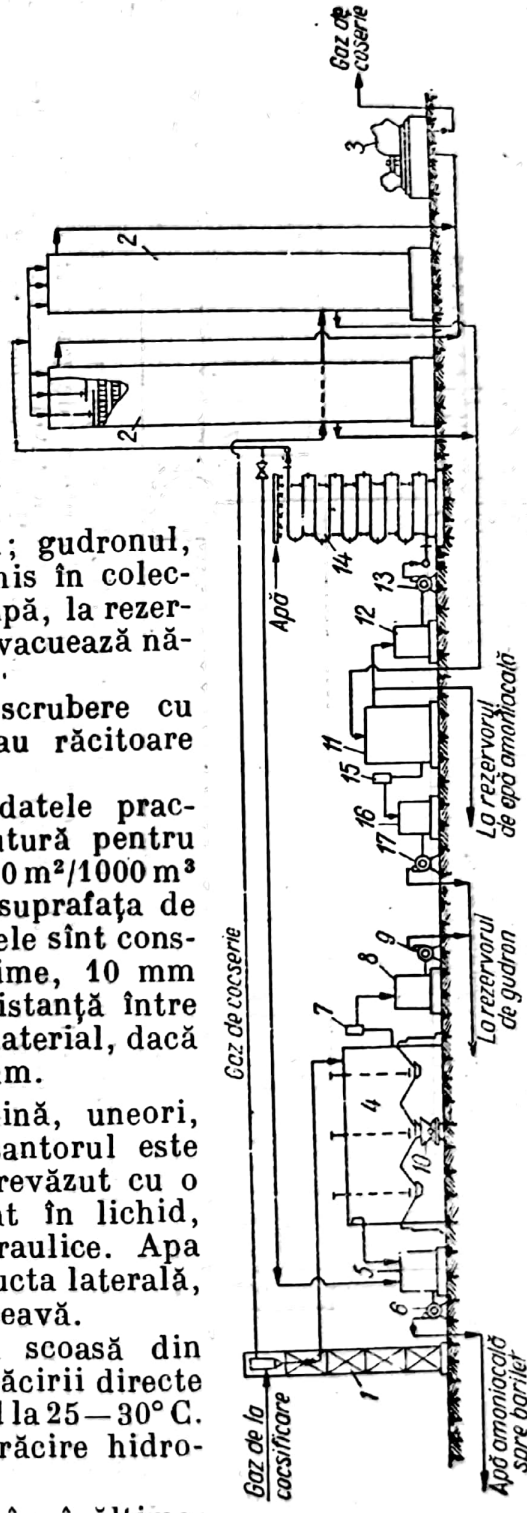


Fig. 98. Schema instalaţiei de răcire primară a gazelor prin contact direct şi a instalaţiei de separare şi decantare a gudronului şi a apei amoniacale:
1 — separator hidraulic; *2* — scrubere spălătoare pentru gaze; *3* — pompă exhaustoare de gaz; *4, 11* — decantoare de gudron; *5, 12* — colectoare intermediare de apă amoniacală; *6, 9, 13, 17* — pompe; *7* — regulator de nivel; *8, 16* — colectoare intermediare de gudron; *10* — vagonete pentru nămol; *14* — răcitoare hidroaeriene; *15* — regulator de scurgere pentru gudron.

Răcitoarele directe pot fi: scrubere cu umplutură din şipci de lemn sau răcitoare cu polițe.

Suprafaţa umpluturii, din datele practice, este de 15 — 18 m² umplutură pentru 1 000 m³ gaz, în 24 ore, adică 360—430 m²/1000 m³ gaz pe oră. Pentru 1 m³ volum, suprafaţa de răcire este de 100 m², dacă grătarele sînt construite din lemn de 100 mm înălţime, 10 mm grosime, şipcile fiind la 10 mm distanţă între ele, şi de 65,5 m² pentru acelaşi material, dacă distanţa între şipci este de 20 mm.

Răcitoarele directe se termină, uneori, jos, cu un decantor. Alteori, decantorul este aşezat separat. Decantorul este prevăzut cu o pîlnie al cărei tub este scufundat în lichid, pentru asigurarea închiderii hidraulice. Apa amoniacală se evacuează prin conducta laterală, iar gudronul decantat, printr-o ţeavă.

Partea din apa amoniacală scoasă din decantorul de gudron, destinată răcirii directe a gazului, trebuie răcită în prealabil la 25—30° C. Aceasta se face în instalaţiile de răcire hidroaeriene, cu radiatoare de fontă.

Radiatoarele se montează în înălţime, unele faţă de altele, în formă de serpentine, şi se grupează în snopi, fiecare de 24—40 tuburi, formînd un grup. Numărul grupurilor se stabileşte în raport cu cantitatea de apă de răcit. Suprafaţa

de răcire se calculează la 12—15 m²/m³ apă de răcit pe oră, cu un consum de 1,2—1,5 m³ apă de răcire pentru 1 m³ apă amoniacală de răcit. Prin ţevile radiatoarelor circulă apa amoniacală care urmează a fi răcită. apă ce intră pe jos şi iese pe sus. Ele mai sînt prevăzute şi cu legături pentru curăţire cu abur. Radiatoarele sînt răcite prin stropire cu apă care cade din nişte jgheaburi cu margini dinţate sau din ţevi cu orificii, aflate deasupra radiatoarelor. Printre ţevi mai circulă şi aer, care ajută de asemenea la răcire, de unde denumirea de *răcire hidroaeriană*. Temperatura apei de răcire nu trebuie să depăşească 45°C. Apa utilizată se adună într-un bazin aflat sub radiatoare, de unde este trimisă spre turnul de răcire.

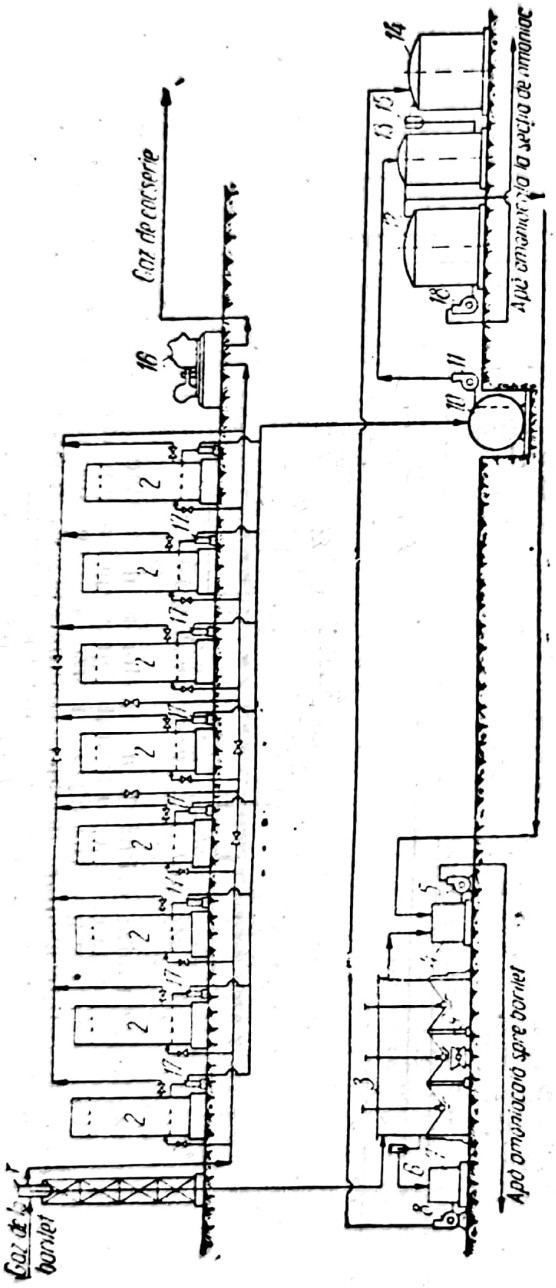


Fig. 99. Schema unei instalaţii de răcire indirectă, cu apă, a gazelor: *1* — separator hidraulic; *2* — răcitoare tubulare; *3* — decantoare de gudron; *4* — colector intermediar pentru apă; *5,8,11,16,18* — pompe; *6*—regulator de nivel; *7* — colector intermediar pentru gudron; *9* — vagonete; *10* — colector intermediar de condensat; *12* — colector intermediar pentru apă amoniacală; *13* — decantor; *14* — rezervor de gudron; *15* — regulator de scurgere de gudron; *17* — închideri hidraulice.

Consumul de apă de răcire în răcitorul hidroaerian este de minimum 1,5—2,0 m³ pentru 1 m³ apă amoniacală, iar temperatura apei amoniacale răcite, la intrarea în răcitor, nu trebuie să fie mai mare de 26 °C.

β) **Răcirea indirectă.** Răcirea indirectă, cu apă, a gazului de cocserie se face în răcitoare tubulare orizontale sau verticale. În fig. 99 se arată schema unei instalaţii de răcire indirectă.

Gazul, însoţit de condensatul de gudron şi apă amoniacală, vine din barilet în separatorul hidraulic. Aici gazul se separă de condensat şi trece la răcire primară în răcitoarele tubulare, prin aspirarea unei pompe. Gazul circulă în spaţiile intertubulare ale răcitoarelor, spre exhaustorul de gaz, iar apa de răcire circulă în sens invers, în spaţiile intratubulare. Apa de răcire, încălzită, trece la turnul de răcire, iar gazul răcit este refulat de exhaustor, în continuarea procesului tehnologic.

Condensatul din răcitoare se scurge, prin închiderile hidraulice, spre colectorul intermediar de condensate şi, de aici, este tras cu pompa în decantor. Din partea inferioară a decantorului, printr-un regulator, se scurge gudronul

în rezervorul de gudron, iar din partea superioară a decantorului, apa amoniacală este trimisă: o parte, în colectorul intermediar și apoi la răcirea bariletului, altă parte în colectorul intermediar de apă amoniacală și de aci la rezervorul de apă amoniacală. Gudronul și apa amoniacală, venite o dată

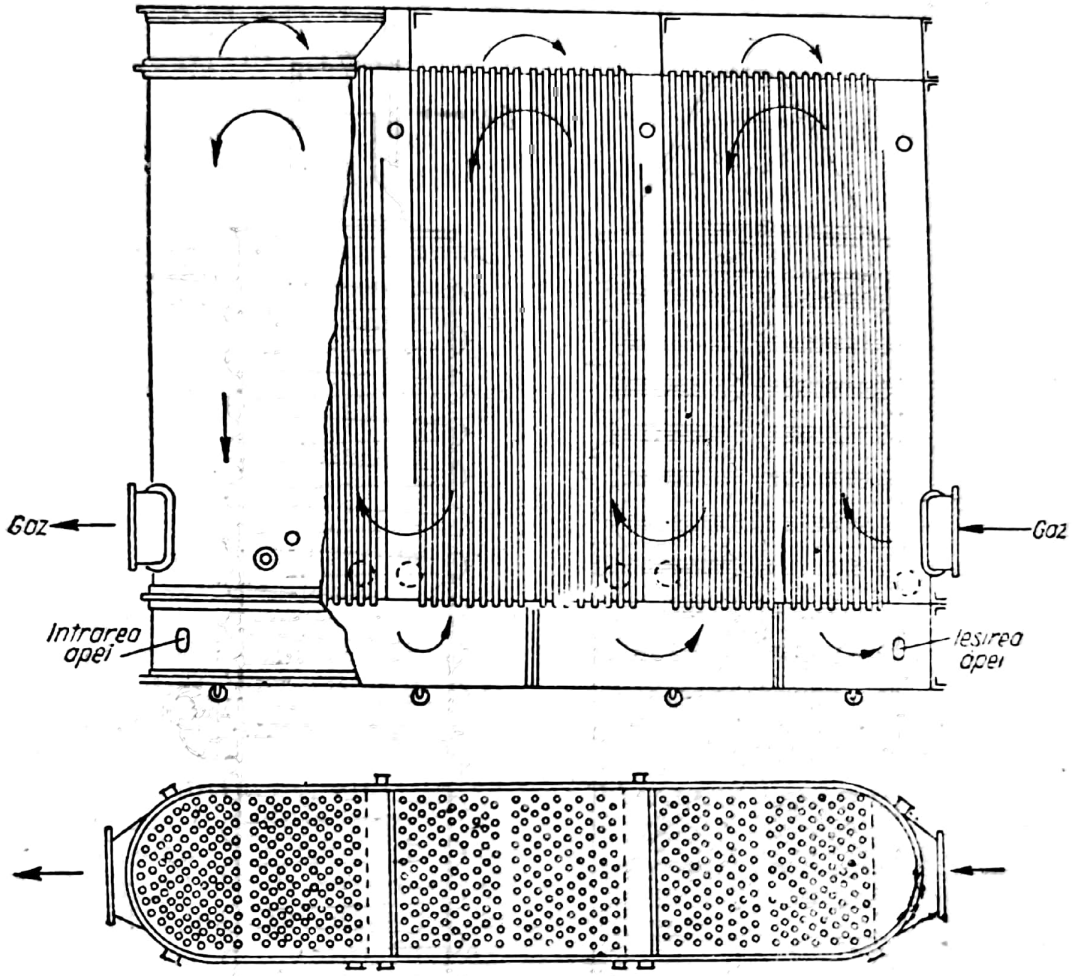


Fig. 100. Răcitor primar tubular, vertical.

cu gazul din barilet în separator, trec la decantoarele de gudron; gudronul, prin regulatorul de nivel se scurge în colectorul intermediar de gudron, și, prin pompă, este trimis la rezervorul de gudron; apa, de la partea superioară a decantorului, trece prin colectorul intermediar, cu ajutorul unei pompe, la irigația bariletului. Nămolul din decantor este golit în vagonet. Apa nu trebuie să se încălzească mai mult de 40°C; după folosire, ea este trimisă la turnuri de răcire și readusă în circuitul de răcire. Circulația apei de răcire și a gazelor în răcitoare se face în sens contrar.

Răcitoarele primare indirecte cu apă consumă circa 250 m³ apă în circuit pentru 1 000 t/zi încărcătură de cărbuni și au 4—5 m² suprafață de răcire.

În uzinele cocsochimice moderne se utilizează un răcitor primar tubular, vertical (fig. 100), cu secțiune eliptică; în interiorul său gazul circulă în spațiul intertubular, iar apa de răcire, în tuburi. Interiorul răcitorului este împărțit în trei secțiuni, și fiecare secțiune în două părți, astfel încît gazul, cît și apa, fac șase drumuri, alternînd în sus și în jos.

Suprafaţa totală de răcire a unui răcitor poate ajunge pînă la 2 000 m². Prin răcire se separă, din gaze, vaporii de apă condensaţi, naftalina şi o parte din vaporii de gudron; de asemenea, circa 30% din amoniac este fixat sub formă de săruri. În unele uzine se folosesc aşa-numitele răcitoare intensive, adică răcitoare în care gazul şi apa circulă cu viteză mare. Răci-

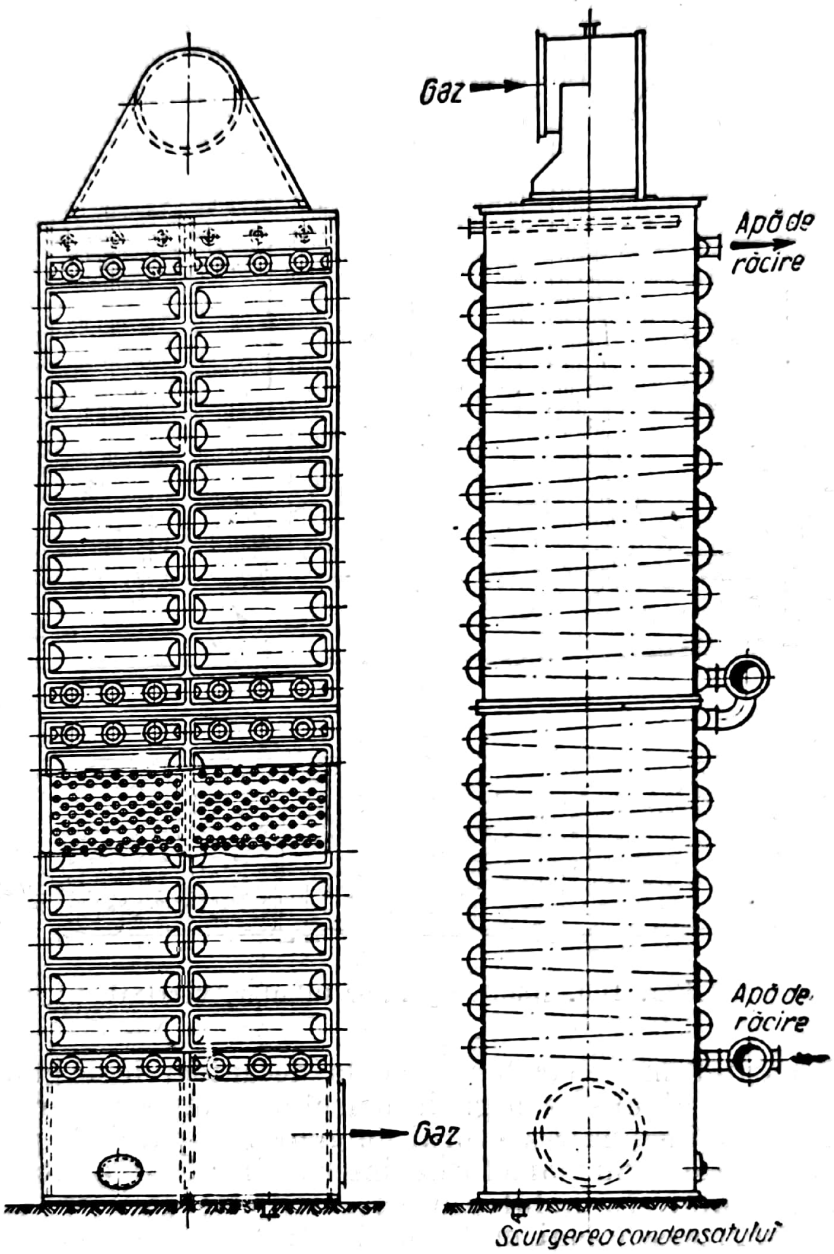


Fig. 101. Răcitor tubular intensiv.

rea gazului se realizează pînă la 1°C peste temperatura apei. Circulaţia gazelor în răcitor se face de sus în jos, intertubular, iar apa, în contracurent, de jos în sus, intratubular Ţevile de răcire, prin care circulă apa de răcire sînt dispuse de-a curmezişul, în răcitor (fig. 101).

În aceste răcitoare, gudroanele condensate din gaz se scurg pe jos, astfel încît, prin circulaţia gazului de sus în jos, nu se provoacă evaporare de

gudron, cum se întîmplă în cazul circulației gazului de jos în sus; deci se evită să rămînă în gaz numai naftalina care să producă înfundări ale răcitorului.

Asemenea răcitoare nu au nevoie de spălare cu abur dacă gazul, la intrare, este destul de cald încît să permită o separare de gudron suficientă ca să dizolve naftalina ce s-ar precipita. Suprafața de răcire reprezintă circa 1,2 m² pentru 100 m³ gaz, în 24 ore.

OALELE DE SCURGERE SAU ÎNCHIDERILE HIDRAULICE

Lichidele condensate, în drumul parcurs de gaze, sînt necontenit evacuate. Evacuarea lichidelor trebuie să se facă astfel, încît să nu permită ieșirea gazelor în atmosferă și nici pătrunderea aerului în sistem, deoarece, în primul caz, există pierderi de gaz și risc de explozie în încăperi, în al doilea caz, pericol de explozie în aparatură. Asigurarea închiderii se face prin oalele de scurgere, numite *închideri hidraulice*.

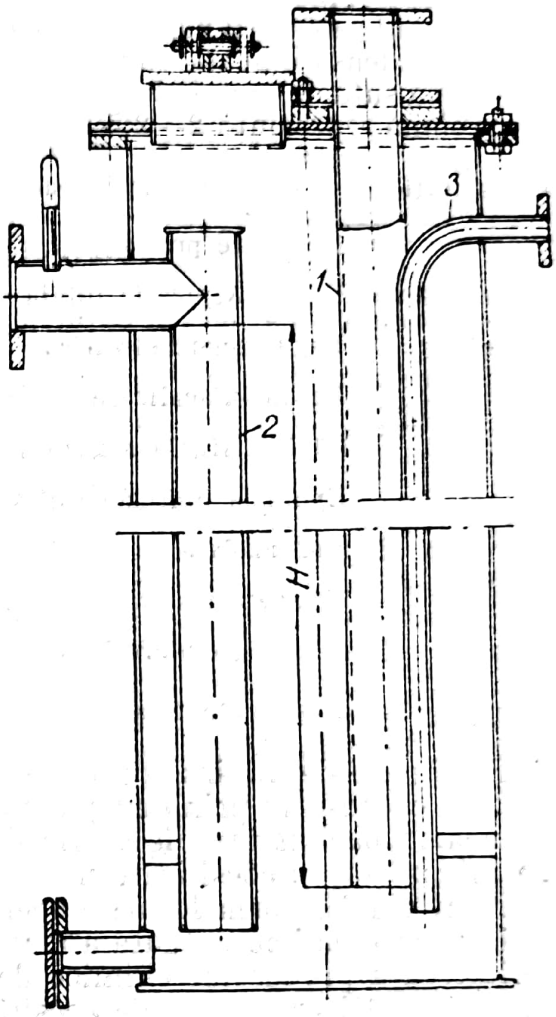


Fig. 102. Închidere hidraulică (oală de scurgere):
1 — țeavă pentru intrarea lichidului; *2* — țeavă pentru evacuarea lichidului; *3* — țeavă de țabur pentru curățire sau încălzire.

O închidere hidraulică (fig. 102) este formată dintr-un cilindru vertical, din tablă de oțel. Printr-o țeavă aflată la o oarecare înălțime de fundul cilindrului, intră lichidul; țeava pentru evacuarea lichidului are capătul de jos aproape de fund, iar capătul de ieșire, lateral, la un nivel mai jos ca al capătului superior al țevii de intrare a lichidului în vas. Lichidul sifonează prin capătul superior al țevii care determină înălțimea lichidului în oală. Distanța *H* de la capătul de jos al tubului prin care lichidul intră în oală, pînă la orificiul de ieșire al tubului, se numește adîncimea închiderii hidraulice și se exprimă în mm col. apă. Nivelul lichidului nu trebuie să fie mai mic decît presiunea sau vidul maxim ce se poate crea în conductă sau în aparatură prin acțiunea pompei de gaz, ci întotdeauna ceva mai mare.

O altă țeavă servește pentru introducerea de abur, necesar fie pentru încălzirea lichidului, mai ales iarna, fie pentru curățirea depozitelor de gudron sau naftalină.

Pentru asigurarea împotriva unor creșteri bruște de presiune în rețea sau în aparatură, ele se așază de preferință în afara clădirilor sau se dublează oalele astfel, încît o oală interioară să aibă legătură și cu o oală exterioară, aceasta din urmă cu o adîncime hidraulică mai mică.

Scanned with OKEN Scanner

TRANSPORTUL GAZULUI

α) **Pompe de gaz, exhaustoare, turbine.** Aspirarea gazului din cuptoarele de cocs şi trimiterea sa în circuitul tehnologic al uzinei cocso-chimice se face cu ajutorul pompelor de gaz.

Drumul pe care îl parcurge gazul de la camerele de cocsificare, prin aparatura de condensare şi de captare a subproduselor, pînă la gazometru, poate avea cîteva sute de metri. În acest drum gazul are de învins diferite rezistenţe, a căror sumă reprezintă 2—2,5 m col. apă, sau chiar mai mult.

La aspiraţie	Conducta de la barilet la pompă	250 mm col. apă
	Răcitoare primare de gaz (tubulare)	150 mm col. apă
	Aspiraţie totală	400 mm col. apă
La refulare	Degudronare electrică	50 mm col. apă
	Dezamoniacalizare	700 mm col. apă
	Răcirea finală a gazului	450 mm col. apă
	Epuraţia hidrogenului sulfurat	100 mm col. apă
	Debenzolare	250 mm col. apă
	Presiune restantă în gaz	400 mm col. apă
	Refulare totală	1 650 mm col. apă
	Rezistenţă totală	2 050 mm col. apă

Presiunea de învins nu poate fi acoperită de presiunea ce se naşte în camera de cocsificare prin degajarea apei şi a materiilor volatile din cărbuni. Presiunea în barilet trebuie să fie de 8—10 mm col. apă. O creştere de presiune în camera de cocsificare nu este dorită, deoarece ar produce o pierdere de materii volatile prin locurile neetanşe din zidărie, uşi etc. şi s-ar provoca şi o pirogenare mai accentuată a materiilor volatile, deci reducerea cantitativă şi calitativă a produselor chimice de cocserie, cu depunerea concomitentă de grafit pe pereţii camerelor de cocsificare. Dar nici subpresiune în camera de cocsificare nu este de dorit, deoarece s-ar provoca intrare de gaze arse sau aer din camera de combustie prin neetanşeităţile zidăriei, ceea ce ar diminua puterea calorifică a gazului.

Transportul gazelor în uzină şi menţinerea regimului hidrodinamic se face cu pompele de gaz (exhaustoare).

Pentru prevenirea pericolului de explozie, prin absorbirea de aer în instalaţie, exhaustoarele se aşază cît mai aproape de camera de cocsificare, astfel încît sub rarefiere să se afle o porţiune cît mai mică din instalaţie. Totuşi ele trebuie aşezate după răcitoarele primare şi nu înainte, pentru ca gazele, prin răcire, să antreneze cît mai puţini vapori de apă, deoarece aceştia, prin volumul lor mare, ar cere o prea mare capacitate a exhaustoarelor.

Cantitatea mare de vapori din gaz, la ieşirea din barilet, se datoreşte nu numai umidităţii din cărbuni şi apei pirogenetice, ci şi apei din apa amoniacală de irigaţie introdusă în barilet, întrucît răcirea în barilet se produce tocmai prin evaporarea unei părţi din apa conţinută în apa amoniacală de irigaţie.

Scanned with OKEN Scanner

În uzinele cocso-chimice se folosesc trei tipuri de pompe de gaz, după debitul de gaz al uzinei; pompe cu palete (elice), pompe rotative și pompe centrifuge sau turbo-exhaustoare (numite pe scurt, exhaustoare).

Pentru debite de 8 000—10 000 m³/h se folosesc pompele cu palete sau cele rotative; ele au un efect însumat de 1 200 mm col. apă. În uzinele mari, cu debitul de aspirație peste 10 000 m³/h, se folosesc exclusiv turbo-exhaustoare cu 3 000—4 000, uneori chiar pînă la 6 000 rot/min. Efortul lor însumat se ridică pînă la 4 500 mm col. apă.

Din cauza ciocnirii particulelor de gudron de pereții exhaustorului, se produce și o degudronare, destul de intensă, a gazului, astfel încît exhaustorul este și un degudronator de gaz. Gudronul precipitat trece, printr-o închidere hidraulică, într-un colector intermediar de gudron.

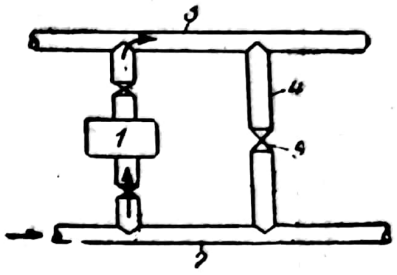


Fig. 103. Schema unei conducte de ocolire, by-pass:
1 — pompă de gaz; *2* — conductă de refulare; *3* — conductă de aspirare; *4* — conductă de ocolire; *5* — vană.

β) **Regulatorul de presiune.** Sarcina pompei de gaz trebuie să fie constantă, deci cantitatea de gaz debitată de cuptoare trebuie să fie mereu aceeași. Aceasta nu este însă posibil, din cauza camerelor aflate în descărcare și în încărcare, care produc o reducere a debitului de gaz. De aceea, asigurarea unui debit constant la exhaustor devine necesară. Asigurarea acestui debit constant la pompele acționate electric se face de obicei manual, prin intermediul unei conducte pentru ocolirea gazului — by-pass — care leagă conducta de refulare de cea de aspirare (fig. 103), astfel încît, prin intermediul unui ventil, o parte din gazul refulat poate fi retrimis în conducta aspirantă, pentru păstrarea unui debit constant în exhaustor.

Se înțelege că prin conducta de ocolire se pot regla numai oscilațiile grosolane de presiune, ceea ce nu asigură menținerea unei presiuni constante în barilet. Pentru asigurarea sa se instalează pe conducta de gaz, imediat după barilet, un regulator automat de presiune, de ex. de tip Ascania.

În turbinele acționate cu abur, pentru reglarea presiunii, se mai instalează și un regulator automat al turbinei cu abur care mărește sau reduce debitul de abur admis în turbină.

DEGUDRONATOARELE

Separarea particulelor de gudron din gaze nu poate fi complet realizată în răcirea primară. Mai rămîn încă 2—5 kg gudron la 1 000 m³ gaze (2—5 g/m³). Dacă viteza de scurgere a gazelor este mai mare decît viteza de cădere a particulelor de gudron, numai picăturile mai mari vor cădea pe fundul răcitorului, cele mai mici vor fi antrenate. Aceasta impune necesitatea unei degudronări mai accentuate, deoarece gudronul rămas în gaz impurifică conductele și alterează uleiul de la spălarea benzenului.

Separarea particulelor de gudron rămase în gaz, după răcirea primară, se poate face:

a) pe cale mecanică, în aparate cu șicane;

b) prin spălare cu gudron lichid, pentru dizolvarea particulelor de gudron în suspensie;

c) în exhaustor, în care particulele de gudron sînt proiectate pe pereții interiori ai exhaustorului;

d) prin precipitare electrică a particulelor de gudron în degudronatorul electrostatic.

La degudronarea mecanică gazul trece succesiv prin orificiile a trei perechi de clopote formînd o şicană, astfel încît picăturile de gudron, lovite de pereţi, se scurg în jos. Eficienţa degudronării va fi în funcţie de viteza de scurgere a gazelor şi anume, cu atît mai bună cu cît viteza de scurgere va fi mai mare. În degudronatoarele mecanice, degudronarea merge pînă la un conţinut de gudron rezidual de 0,5—1,5 g/m³.

Degudronarea prin spălare cu gudron lichid nu prezintă eficacitate mai bună.

Prin exhaustoarele, care oricum lucrează în fluxul tehnologic, se obţine şi o degudronare; după degudronare prin exhaustoare, gazul mai conţine încă 0,08—0,5 g/m³ gudron.

Precipitarea gudronului în suspensie se face bine numai în degudronatorul electrostatic. Aici gazul trece, de jos în sus, printr-un cîmp electric intens, care provoacă precipitarea gudronului. În gazul degudronat rămîne gudron rezidual, 0,005—0,02 g/m³, la 25—30°C. Consumul total de energie în degudronarea mecanică se ridică la circa 5,2 kWh pentru 1 000 m³ gaz, în care se cuprinde şi forţa necesară pentru pompe; la degudronarea electrostatică se consumă 0,5 — 1,5 kWh/1 000 m³ gaz.

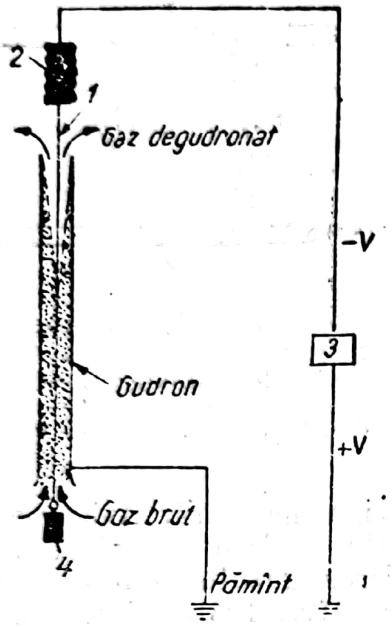


Fig. 104. Schemă principială a degudronării electrostatice: *1* — fir conductor; *2* — izolator electric; *3* — transformator electric de înaltă tensiune (30 000—70 000 V); *4* — greutate.

Fig. 104 reprezintă schema principială a degudronării electrostatice a gazului. Un fir metalic, alcătuind un electrod de mică secţiune, trece prin axa unui tub; tubul formează cel de-al doilea electrod, prin care circulă gazele brute venind de jos; prin fir trece un curent de înaltă tensiune (30 000 — 70 000 V). Particule fine de substanţe suspendate în gaz trec prin cîmpul electric format de aceşti doi electrozi; se produce o ionizare a gazului. Particulele în suspensie, încărcate cu electricitate de acelaşi fel cu firul, se precipită pe pereţii tubului legat la pămînt, se descarcă de sarcina electrică şi se scurg de-a lungul tubului pînă la colectorul de la partea inferioară; gazul degudronat îşi continuă drumul pe la partea superioară a tubului.

Degudronatoarele electrice lucrează numai cu curent continuu.

Prin firul central se trece curentul negativ, deoarece s-a constatat că viteza ionilor negativi este superioară celei a ionilor pozitivi, deci degudronarea devine mai eficientă. Mai multe asemenea tuburi de 150—200 mm diametru şi 3—4 m lungime alcătuiesc aparatul de degudronare. Ele se fixează în interiorul unei cutii cilindrice verticale de oţel, legate solidar, sus şi jos, pe cîte un grătar fixat pe manta (fig. 105). Firele conducătoare — electrozii negativi — sînt legate, sus, de o ramă izolată pe două izolatoare de mare voltaj, astfel încît în fiecare tub să treacă cîte un fir. O ramă fixată jos, de fire, ţine electrozii întinşi.

Gazul intră în spaţiul dintre tuburi, coboară, apoi urcă prin tuburi. Gudronul precipitat se scurge pe pereţii tuburilor, într-un colector, prin intermediul unei închideri hidraulice.

În cutiile izolatoare se află serpentine prin care circulă abur. Rolul lui este să încălzească suficient gazul pentru a împiedica condensarea vaporilor

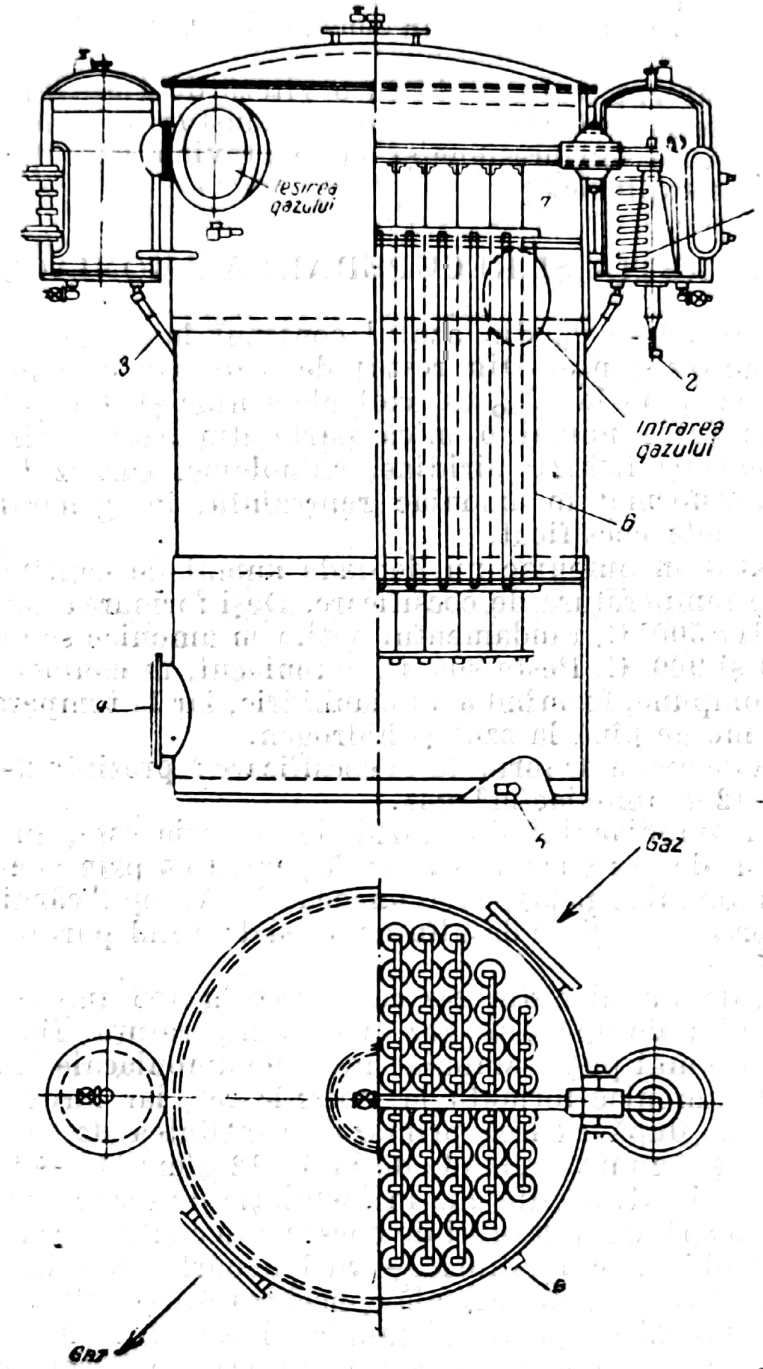


Fig. 105. Degudronator electrostatic:
1 — serpentină pentru abur; *2* — legături pentru cablu; *3* — ștuț de golire; *4* — gură de vizitare; *5* — evacuarea gudronului; *6* — tuburi verticale; *7* — firul conductor.

de apă din gaz pe izolatori, ceea ce ar produce o scurgere a curentului de înaltă tensiune. Trebuie însă observat că, întrucît în degudronarea electrică nu poate fi vorba de precipitare decît pentru particulele lichide, nu și pentru

vaporii de gudron, temperatura gazului în degudronator va duce la o degudronare mai puternică sau mai redusă, în raport cu temperatura gazului; la 85—90°C conținutul rezidual de gudron în gaz este de 0,2—0,4 g/m³; la 25—30°C scade la 0,005—0,002 g/m³, la un consum de energie de 0,5—1,5 kWh/1 000 m³N gaz uscat.

În degudronator, gazul circulă cu o viteză de 1,5—2 m/s. Degudronatorul electric se poate așeza înainte sau după exhaustor; în general, se așază după, pentru ca gazul să fie sub presiune și să se prevină aspirația de aer în instalație cu pericol de explozie.

ABSORBȚIA ȘI RECUPERAREA AMONIACULUI

Aproximativ 30—50% din azotul conținut în huile rămîne în cocs, în combinații termo-rezistente. Din restul de azot din cărbune, cea mai mare parte trece în gaz, pînă la 40% ca azot elementar și 0,5 —3% sub formă de cian. În gudron trece numai o mică parte din azot — circa 1—4% — sub formă de componenți lichizi: piridine, chinoleine, carbazol, etc.

Azotul transformat în amoniac reprezintă, în general, 10—20% din azotul din cărbunele cocsificat.

Randamentul în amoniac nu depinde numai de cantitatea de azot din cărbune ci și de temperatura de cocsificare. Deși formarea amoniacului începe pe la aproximativ 500° C, randamentul optim în amoniac se observă la temperaturi între 750 și 900° C. Peste 900° C, amoniacul, în contact cu cocsul incandescent, se descompune, formînd acid cianhidric, iar la temperaturi mai înalte, descompunerea merge pînă la azot și hidrogen.

Cantitatea de amoniac formată la cocsificare reprezintă 2—4 kg/t cărbune, adică circa 6—12 g amoniac/m³ gaz.

Extragerea amoniacului din gazul de cocserie este, în cele mai multe cazuri, precedată de o răcire mai intensă pentru ca prin condensarea apei să se dizolve și din amoniac gazos; de asemenea, după scopul căruia îi este destinat gazul, poate fi precedată și de desulfurare ca și de o îndepărtare a acidului cianhidric.

Cantitatea de amoniac din gaz care trece în apa amoniacală depinde de cantitatea vaporilor de apă din gaz și de temperatura finală de răcire. În general, vara trece mai puțin amoniac în apele amoniacale (10—20% din cantitatea totală de amoniac formată la cocsificare), iar iarna mai mult (20—50%). Rezultă că, după răcirea primară, cantitatea de amoniac în gaz va rămîne mai mică și anume, ea scade de la 6—12 g/m³ la 4—9 g/m³ gaz, cantitate ce urmează a fi extrasă din gaz în instalația de recuperare a amoniacului.

Principial, o spălare a gazului de cocserie în contracurent cu apa rece sau cu un acid — de obicei acid sulfuric — va îndepărta amoniacul din gaz. Deci, uzinele pot fabrica fie apă amoniacală concentrată, fie sulfat de amoniu.

Deși, în compoziția gazului, amoniacul este însoțit de componenți cu caracter acid — acid carbonic, hidrogen sulfurat, acid cianhidric — sărurile de amoniu formate astfel se descompun ușor, prin încălzire, încît se poate considera că cea mai mare parte de amoniac din gazele de la cocsificarea cărbunilor se găsește liber. Deoarece, însă, în gaz se mai găsesc și mici cantități de acid clorhidric, iar clorura de amoniu nu se descompune atît de ușor, ea se va găsi în apa de condensare.

În concluzie, în secția de amoniac se va extrage atît amoniacul din apele amoniacale condensate în barilet și la răcirea primară, cît și amoniacul rămas încă în gaz, după răcirea primară.

Amoniacul din apa de condensare se poate extrage prin încălzirea apei la fierbere; în condiții anumite se mai poate scoate și amoniacul din cianură, sulfură, și carbonatul de amoniu, care se descompun ușor. Clorura de amoniu și rodanura de amoniu, care nu se descompun în aceste condiții, alcătuiesc așa-numitul *amoniac fix*. Pentru a extrage și amoniac fix, se adaugă apelor de condensare, în timpul fierberii, var stins.

Extragerea amoniacului din gaz este o operație necesară, atît pentru recuperarea sa, cît și pentru protejarea instalațiilor de coroziune; de asemenea, prezența amoniacului în gaz reduce capacitatea de absorbție a uleiului de spălare utilizat la debenzolare.

Cantitatea de amoniac rezidual, în gazul care părăsește secția de amoniac, nu trebuie să depășească 3 g/100 m^3 gaz.

Sînt considerate ape amoniacale slabe acele provenite de la: 1) condensatul din barilet; 2) condensatul de la răcirea primară; 3) instalația de captare a amoniacului cu apă din scruberele din secția de amoniac. Sînt considerate ape amoniacale concentrate acele rezultate în urma prelucrării apelor amoniacale slabe în secția de concentrare de amoniac din uzina cocso-chimică.

La cocserie se obțin ape amoniacale de la decantarea gudronului, ca și de la răcirea primară, și ape amoniacale de la scruberele de amoniac din secția de amoniac. Avînd în vedere că din cantitatea de amoniac de 6—12 g/m^3 gaz, format în cocsificare, rămîn, după răcirea primară, 4—9 g/m^3 în gaz, înseamnă că apele amoniacale, la răcirea primară, rețin 20—40% din cantitatea de amoniac aflată în gaz.

a) Secția de fabricare a apei amoniacale concentrate

Prelucrarea apelor amoniacale slabe se face fie în vederea fabricării de apă amoniacală concentrată, fie pentru fabricarea de sulfat de amoniu.

Fabricarea de apă amoniacală concentrată, ca produs final, are astăzi o aplicare redusă, dat fiind avantajele fabricării de amoniac sintetic. Uzinele moderne lucrează, în general, pe sulfat de amoniu, folosind în acest scop atît apele amoniacale separate, cît și amoniacul rămas în gaz.

Pentru fabricare de apă amoniacală concentrată se folosește așa-numita *metodă cu var*, pentru apa de la decantarea gudronului, sau *metoda cu proces în circuit*, pentru aceea din scrubere.

Fabricarea apei amoniacale concentrate se realizează în trei operații succesive: a) răcirea finală a gazului, b) absorbția amoniacului din gaz cu apă rece și c) concentrarea amoniacului în apa de absorbție, prin îndepărtarea unei părți din această apă.

Toate operațiile de extragere a amoniacului din gaz și care folosesc spălarea cu apă, impun o răcire prealabilă și puternică a gazului pentru a ușura dizolvarea a cît mai mult amoniac în apa de spălare și deci o extracție mai completă a amoniacului din gaz.

α) **Răcirea finală a gazului**. La ieșirea din răcitoarele primare, gazul intră în exhaustor, cu temperatura de 26—35° C. Din cauza compresiunii din exhaustor, temperatura gazului se ridică pînă la circa 50° C. În instalația de captare a amoniacului cu ajutorul apei, în scopul fabricării de apă amoniacală diluată, gazul trebuie răcit din nou pentru a fi readus la temperatura de 26—30° C. Această răcire este cunoscută sub denumirea de *răcire finală*.

Răcirea finală se face, în general, în răcitoare tubulare de contact indirect, de construcție obișnuită, în care gazul circulă între tuburi, iar apa prin

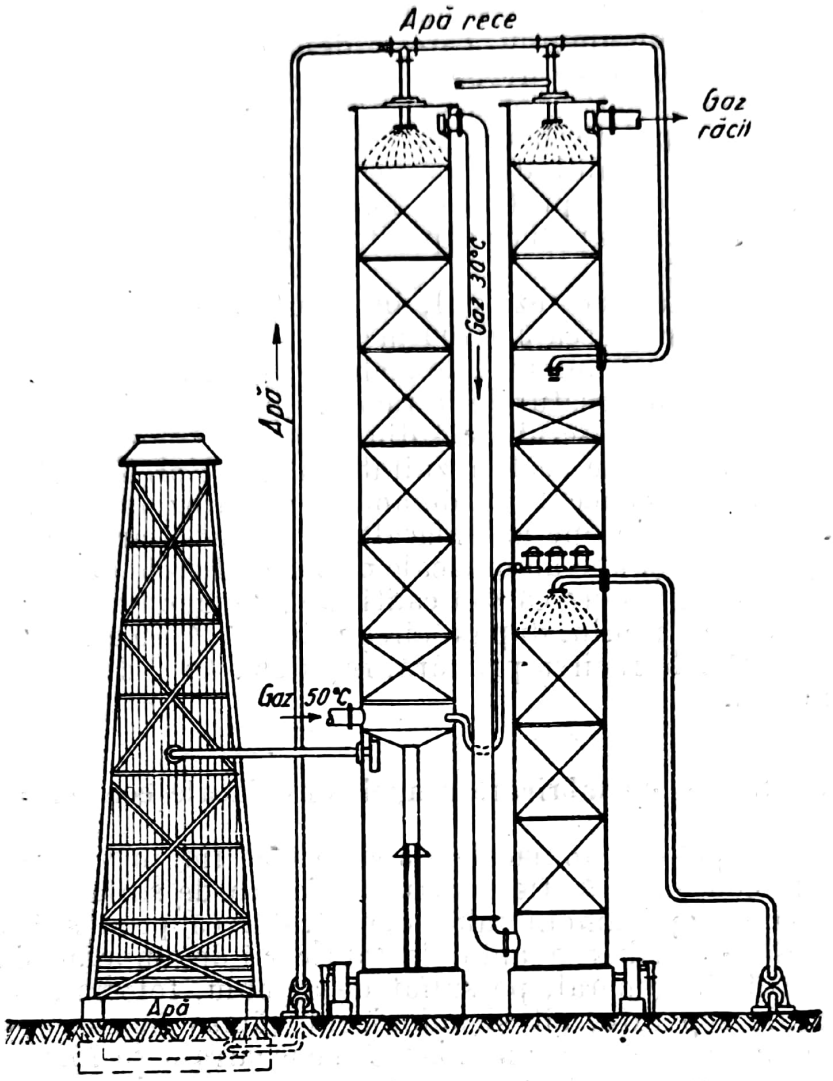


Fig. 106. Scruber de absorbție a amoniacului cu spălător de naftalină.

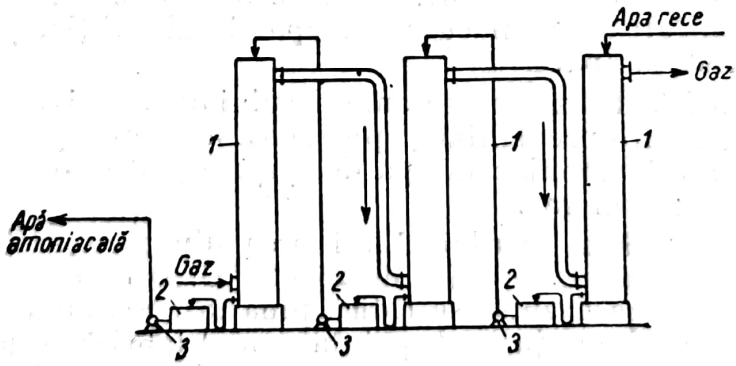


Fig. 107. Schema instalației de absorbție a amoniacului din gaz prin spălare directă:
1 — scruber; *2* — colector intermediar; *3* — pompă.

tuburi. În aceste răcitoare se separă concomitent şi naftalina rămasă încă în gaz, după răcirea primară, deoarece ea se depune pe pereţii exteriori ai tuburilor, în răcitoare. Răcitoarele se montează în paralel pentru a nu mări rezistenţa la trecere a gazului. Un răcitor se ţine în rezervă pentru a fi curăţit de naftalină, în care scop răcitorul scos din circuit primeşte o injecţie de abur astfel încît naftalina lichefiată să se scurgă afară. Răcirea finală se poate face şi în răcitoare cu spălare directă (fig. 106) în care gazul trece prin două scrubere succesive: cel de-al doilea scruber are, la partea inferioară, un spălător de naftalină.

β) **Absorbţia amoniacului în apă rece**. Absorbţia amoniacului din gaz se face prin spălare directă cu apă, în scrubere cu umplutură din grătare de lemn. Gazul trece prin 3—4 scrubere, succesiv, de jos în sus, şi este spălat cu apă rece care circulă în sens invers (fig. 107), astfel încît apa proaspătă rece, încărcată cu amoniac din primul scruber, se scurge printr-un sifon în colectoarele intermediare; cu o pompă ea este trimisă în scruberul următor, iar cu ultima pompă, la coloanele de concentrare; gazul circulă în sens invers, din scruber în scruber, încît, eliberat de amoniac, pînă la un conţinut de maximum 0,03 g/m³ amoniac rezidual, iese din ultimul scruber.

Suprafaţa necesară absorbţiei este de 1,2 m³ umplutură pentru 1 m³ N gaz/h.

Consumul de apă în absorbitoare este de 200 l/t cărbune cocsificat.

Apa amoniacală scoasă din ultimul scruber are un conţinut de amoniac de 10—20 g/l.

γ) **Concentrarea apei amoniacale**. Apa amoniacală concentrată trebuie să prezinte următoarele caracteristici:

Compoziţia apei amoniacale	Calitatea		
	Extra	A	B
Amoniac, minimum, în g/l	197,50	180	180
Bioxid de carbon, maximum, în g/l . .	80	100	120
Hidrogen sulfurat, maximum, în g/l . . .	30	40	50

Urmează, aşadar, să se concentreze apele amoniacale din absorbitoare, de la un conţinut de amoniac de 10—20 g/l la minimum 180—200 g/l şi să se reducă, concomitent, şi conţinutul de bioxid de carbon şi hidrogen sulfurat.

Pentru concentrare, apele amoniacale se încălzesc astfel, încît să se evapore amoniacul din apă şi din combinaţiile volatile. Amoniacul fiind mai volatil, vaporii de apă formaţi prin încălzire se îmbogăţesc în amoniac gazos, aproximativ de zece ori faţă de apa amoniacală slabă. Dacă se scade temperatura, se produce o condensare parţială a vaporilor de apă. Cantitatea de vapori rămasă fiind mai mică, concentraţia lor în amoniac devine mai mare, şi anume de 15—20 ori.

Apa amoniacală reziduală rezultată din condensare trece la prelucrarea cu var, pentru a se extrage şi amoniacul fix.

Concentrarea apei amoniacale se poate face prin trei metode:

1) în circuit închis, 2) cu lapte de var, 3) prin procedeul combinat.

1. *Procedeul în circuit închis* se numeşte astfel pentru că, prin încălzirea apei amoniacale slabe, venită de la scrubere, amoniacul distilă, iar apa dezamoniacată este răcită şi introdusă din nou în scrubere, unde se încarcă iar cu

amoniac şi revine la încălzire, pentru dezamoniacare; deci, face un circuit închis.

Încălzirea pentru dezamoniacare se face, în parte, prin schimb de căldură cu apa de scurgere dezamoniacalizată trimisă la răcire pentru a reintra rece în scruber.

Schema de funcţionare a secţiei de amoniac, după procedeul în circuit închis, se vede în fig. 108.

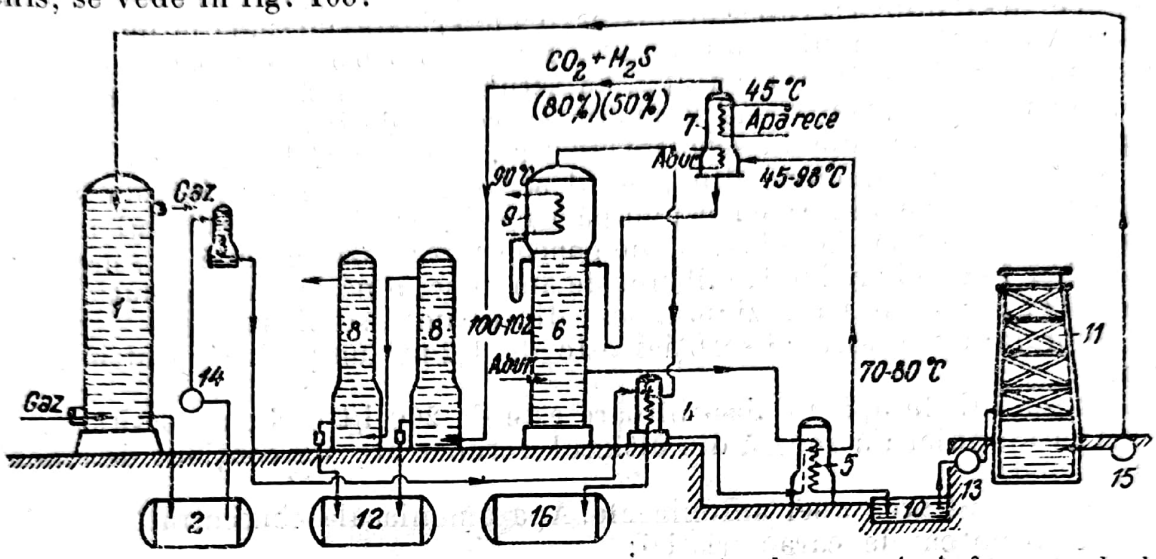


Fig. 108. Schema instalaţiei de fabricare a apei amoniacale concentrate în procedeul în circuit închis:
1 — scruber de dezamoniacare; *2* — rezervor de apă amoniacală slabă; *3* — rezervor de presiune: *4* — condensator-răcitor (preîncălzitor); *5* — schimbător de căldură; *6* — coloana de evaporare a amoniacului; *7* — disociator; *8* — absorbitor pentru amoniac; *9* — condensator-deflegmator; *10* — bazin; *11* — turn de răcire; *12* — rezervor; *13*, *14* şi *15* — pompe; *16* — rezervor de apă amoniacală concentrată.

Apa amoniacală slabă, venită din scruber, intră într-un rezervor, de unde se pompează în rezervorul de presiune; de aici trece automat spre prelucrare în condensatorul-răcitor unde se încălzeşte pînă la 45—50° C, prin căldura cedată la condensarea vaporilor de amoniac, apoi ajunge într-un schimbător de căldură, unde se încălzeşte pînă la 70—80°C, prin căldura cedată de apele de scurgere de la coloanele de amoniac. În unele instalaţii, preîncălzirea apei amoniacale slabe se face întîi într-un precondensator, în locul condensatorului-răcitor care lipseşte, şi apoi în schimbător, sau numai în schimbătorul de căldură. Deci, încălzirea pînă aici se face în contul căldurii din circuit. La temperatura de 70—80° C, apa amoniacală, care poate degaja amoniacul volatil la ieşirea din schimbătorul de căldură, trece în disociator, unde se încălzeşte în partea de jos, la 95—98° C, prin abur direct, astfel încît se provoacă o descompunere a sulfurilor şi carbonaţilor, iar în partea de sus a disociatorului numai la circa 45° C, pentru ca să se îndepărteze cît mai mult bioxid de carbon şi hidrogen sulfurat şi cît mai puţin amoniac. Pentru ca micile cantităţi de amoniac antrenate cu bioxid de carbon şi hidrogen sulfurat să fie recuperate, gazul format în disociator trece prin capcane (absorbitoare) de amoniac.

Apa amoniacală curăţită în mare parte de bioxid de carbon şi hidrogen sulfurat trece din disociator, prin sifonare, în partea de sus a coloanei de evaporare; ceea ce se evaporă din coloană ajunge în precondensator care constituie partea superioară a coloanei. În precondensator se îndepărtează amoniacul volatil din apa amoniacală; amoniacul fix rămîne în apele

de scurgere. Apele de scurgere curg prin partea de jos a coloanei şi, avînd temperatura de 100—102° C, trec la un schimbător de căldură, unde cedează căldura lor apei amoniacale slabe ce vine în circuit, pentru prelucrare. Ele trec apoi într-un bazin, de unde sînt pompate la turnul de răcire; aici apele de scurgere se răcesc la circa 25—30° C şi se repompează la scruberele în care se face captarea amoniacului din gaz, pentru a reveni ca apă amoniacală slabă în secţia de amoniac. În acest procedeu, amoniacul fix se pierde cu apele de scurgere.

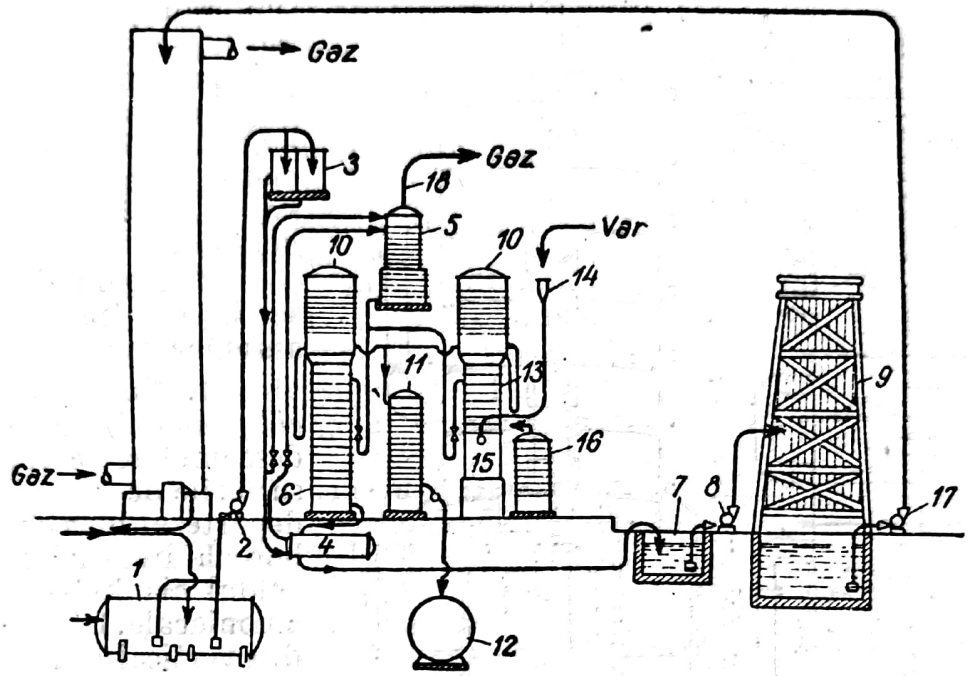


Fig. 109. Schema instalaţiei de fabricare a apei amoniacale concentrate în procedeul combinat:

1 — rezervor de apă amoniacală; *2*, *8*, *17* — pompe; *3* — rezervor de presiune; *4* — schimbător de presiune; *5* — disociator; *6* — coloană; *7* — rezervor subteran; *9* — turn de răcire; *10* — deflegmator; *11* — condensator; *12* — măsurător; *13* — coloană de var; *14* — pîlnie de alimentare; *15* — coloană de amestecare; *16* — coloană secundară.

2. *Procedeul cu lapte de var* se deosebeşte de cel precedent prin aceea că în coloana de amoniac se introduce lapte de var, de 6—8° Bé, la o temperatură de 100—105° C, ceea ce provoacă şi descompunerea amoniacului fix, deci captarea aproape completă a amoniacului. Din pricina terciului de var, în acest procedeu nu se poate face preîncălzirea apei amoniacale slabe, în schimbătorul de căldură, deoarece terciul se depune în schimbător; apele de scurgere care, în procedeul în circuit închis, reţin amoniacul fix, aci conţin numai urme de amoniac. Apa de scurgere nu mai poate reintra în circuit, în scrubere, deoarece conţine var; deci, scruberele sînt alimentate numai cu apă proaspătă.

3. *Procedeul combinat* este alcătuit din două instalaţii conexe, una în circuit închis, cealaltă cu lapte de var, astfel dimensionate încît instalaţia în circuit închis să primească numai atîta cantitate de apă amoniacală slabă, ca apele sale de scurgere să satisfacă necesităţile de alimentare cu apă ale scruberelor; restul trece la instalaţia cu var. În instalaţia cu lapte de var, se recuperează atît amoniacul liber cît şi cel fix, iar în instalaţia cu circuit închis, amoniacul liber.

Fig. 109 arată schema de fabricare a apei amoniacale concentrate prin procedeul combinat.

Din rezervorul de apă amoniacală slabă, adunată din scrubere, se pompează apa amoniacală slabă, în rezervorul de presiune, cu ajutorul unei pompe, apoi într-un schimbător de căldură. De aici ea trece în disociator, după care se desparte în două părţi: una trece într-o coloană, de unde amoniacul concentrat va trece, prin schimbătorul de căldură, prin intermediul unei pompe, la rezervorul subteran şi spre turnul de răcire, spre a reintra în circuit prin pompare la scrubere; cealaltă parte de apă amoniacală slabă de la disociator trece la coloana de var şi, mai departe, la condensator.

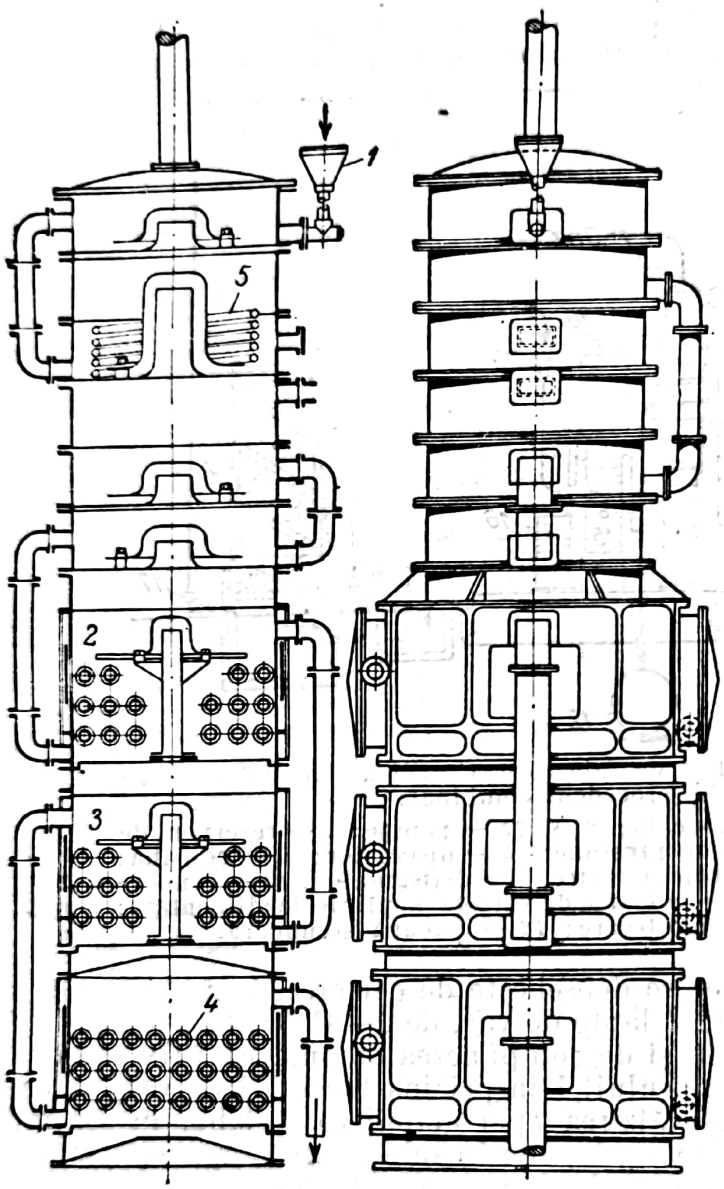


Fig. 110. Disociatorul (dezacidificatorul):
1 — pîlnie; *2, 3, 4* — compartimente; *5* — serpentină.

δ) Aparatele folosite în secţia de fabricare a apei amoniacale concentrate.

1. *Disociatorul (dezacidificatorul)* are rolul de a descompune carbonaţiii şi sulfurile de amoniu şi să îndepărteze bioxidul de carbon, hidrogenul sulfurat şi acidul cianhidric din apele amoniacale. El este un cilindru vertical de fontă, format din două părţi, una inferioară, divizată în trei compartimente, şi alta superioară, prevăzută cu talere (fig. 110).

Apa amoniacală slabă şi preîncălzită la 70—80° C, în schimbătorul de căldură, intră printr-o pîlnie şi ajungînd în cele trei compartimente inferioare, este încălzită mai departe, datorită aburului indirect trimis prin radiatoarele aflate aici. Astfel, în primul compartiment apa se încălzeşte pînă la 93° C, se scurge în al doilea compartiment, unde se încălzeşte la 95 — 97° C, iar în al treilea compartiment ajunge la 98—99° C. La această temperatură are loc o descompunere a sărurilor de amoniu termic nestabile şi degajare de bioxid de carbon pînă la 90%, hidrogen sulfurat pînă la 70%, acid cianhidric şi puţin amoniac. Gazele rezultate se ridică în partea de sus a disociatorului, unde se află o serpentină prin care circulă apa rece, astfel încît prin răcire să se reţină în soluţie cît mai mult din amoniacul degajat. Cantitatea de amoniac antrenată în gazele din disociator reprezintă circa 5% din amoniacul conţinut în apele

amoniacale slabe de prelucrare. Apele de scurgere din disociator nu trebuie să conţină mai mult de 35 g amoniac volatil/m³ apă.

Consumul de abur din disociator este de 100 kg/m³ apă amoniacală slabă prelucrată; se foloseşte abur saturant de 3 — 5 At. Din disociator, gazele trec în nişte scrubere-capcane, în care se prinde amoniacul antrenat, prin spălare cu apă rece. Apa colectată din aceste scrubere se adaugă la apa amoniacală slabă care trece la prelucrare în coloană. Gazele de disociere pot fi trecute la recuperarea de sulf.

2. *Coloana de evaporare.* Coloanele de evaporare constituie aparatul principal din secţia de amoniac pentru fabricarea apei amoniacale concentrate. Ele servesc la distilarea amoniacului volatil din apa amoniacală slabă.

a) Coloana de evaporare folosită la procedeul cu circuit închis (fig. 111) este construită din 14 — 16 inele, de circa 1,5 — 2 m diametru şi de circa 0,5 m înălţime, aşezate suprapus. Inelul de jos serveşte pentru apa de scurgere. Între inele se aşază talere de fontă.

Apa amoniacală slabă vine din disociator, purificată în cea mai mare parte de bioxid de carbon şi hidrogen sulfurat, încălzită la circa 98°C, ea intră în coloană pe cel de-al treilea sau al patrulea taler de sus şi se scurge în jos, din taler în taler. De jos în sus vin vaporii de apă care barbotează în lichidul de pe talere şi antrenează amoniacul. Amoniacul fiind mai volatil decît vaporii de apă, concentraţia amoniacului gazos în vaporii de apă devine din ce în ce mai mare, cu cît se află mai sus în coloană, iar apa amoniacală devine din ce în ce mai slabă, cu cît coboară în coloană. Prin fundul coloanei iese apa de scurgere; ea trece la răcire prin schimbătorul de căldură, unde, după ce cedează căldură apei amoniacale slabe care intră în circuit, trece la turnul de răcire şi reintră rece în circuit, în scrubere. La partea de sus a coloanei ies vaporii de amoniac cu o temperatură de 100 — 105° C (antrenînd şi bioxidul de carbon şi hidrogenul sulfurat degajaţi în coloană) şi intră în condensatorul-deflegmator (precondensator).

b) Coloana folosită la agregatele cu var (fig. 112) este construită din două părţi: la partea de sus o coloană de evaporare cu talere, la partea de jos, un amestecător. În coloana de evaporare se degajă amoniacul volatil care trece prin racordul din capacul de sus. În amestecător, apa amoniacală, care a pierdut amoniacul în partea de sus a coloanei, vine în contact cu apa de var, pentru a ceda şi amoniacul fix care va rezulta din

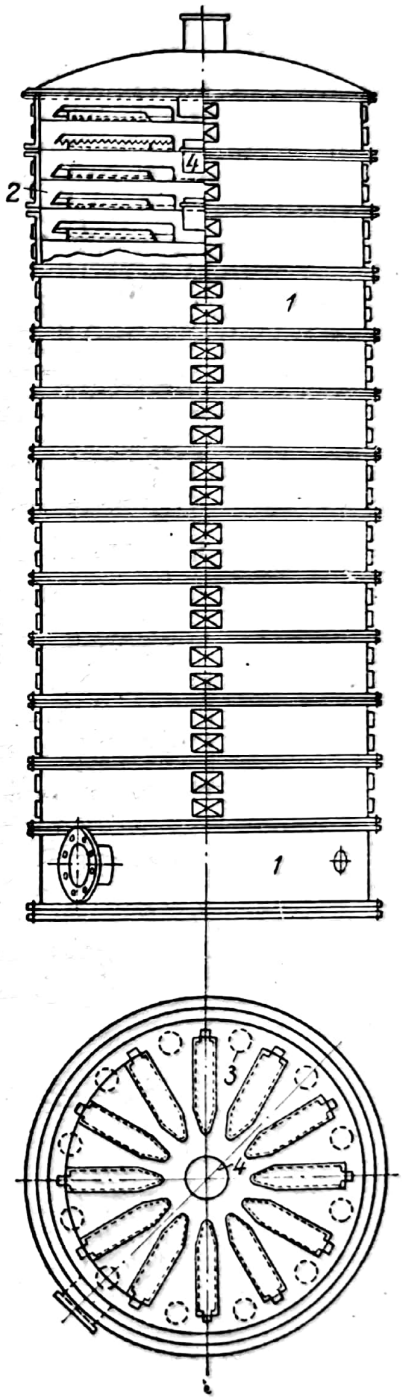


Fig. 111. Coloană de evaporare la procedeul cu circuit închis:
1 — inele; *2* — talere de fontă; *3* — orificii pentru reflux; *4* — scurgere.

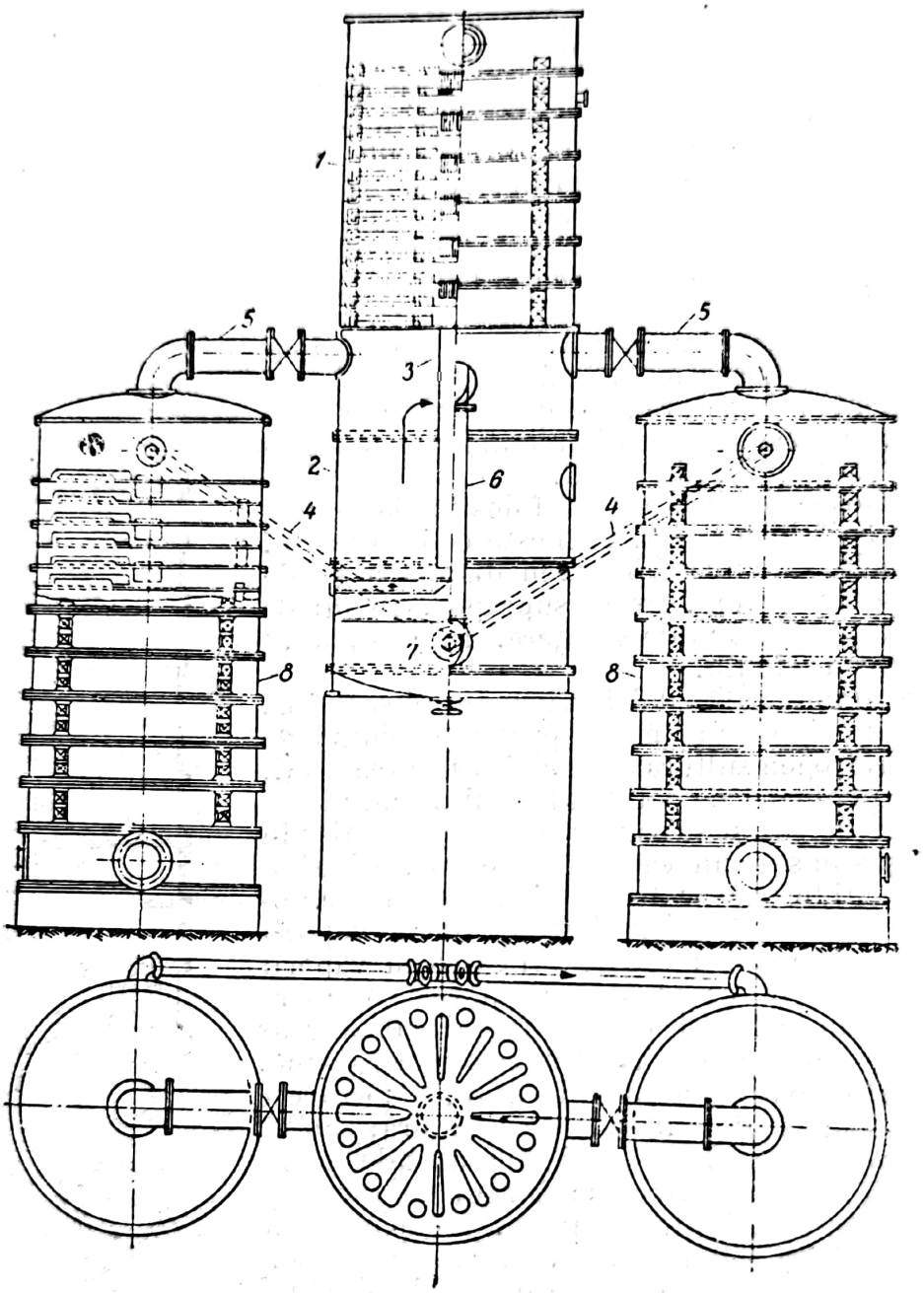


Fig. 112. Coloană de evaporare la agregatele cu var:
1 — coloană de evaporare; *2* — amestecător; *3* — tub pentru intrarea apei amoniacale în amestecător; *4,5* și *6* — conducte; *7* — intrarea terciului spre evacuare; *8* — coloane secundare.

descompunerea, în contact cu varul a sărurilor de amoniac nevolatile. Amestecătorul este un cilindru vertical format din inele cilindrice, fără talere, în care se introduce continuu lapte de var pentru a fi amestecat cu apa amoniacală slabă și abur direct care îndeplinește funcția de amestecare și menține o temperatură de 100—105°C. Apa amoniacală intră din partea de sus a coloanei de evaporare printr-un tub, în partea de jos a amestecătorului (capătul de jos al tubului trebuie să fie cufundat în lapte de var).

Scanned with OKEN Scanner

Coloanele secundare, două la număr — pentru a avea unul în rezervă în timpul curăţirii de var — sînt construite din inele cilindrice prevăzute cu talere, ca şi coloana principală. Inelul de sus al coloanei secundare este legat printr-o conductă cu ametecătorul. Amestecul de lapte de var şi apă amoniacală din amestecător intră, prin conductă, în coloana secundară; de aici amoniacul degajat trece, prin altă conductă, în partea de sus a amestecătorului, apoi în coloana principală. Pentru a împiedica trecerea terciului din amestecător în coloanele secundare, acesta intră într-o cameră separată, aflată în fundul amestecătorului. Laptele de var cu apa amoniacală slabă se ridică în conducta deschisă, în prima conductă şi intră apoi în coloana secundară, unde el se scurge în jos, din taler în taler, întîlnind vaporii de apă în ascensiune, ca şi în coloana principală de evaporare. Vaporii de apă şi amoniacul volatilizat în coloana secundară trec prin conductă din coloana secundară prin amestecător în coloana de evaporare, iar apa de scurgere merge în decantoare şi apoi la canal.

Consumul de abur este 200—250 kg/m³ apă amoniacală slabă, prelucrată după gradul de utilizare al căldurii; aburul este de 1,5—3 At. Apele de scurgere nu trebuie să conţină mai mult de 60 g amoniac total la un metru cub.

Coloanele cu un diametru de 1,5—2,2 m prelucrează 10—25 m³ apă amoniacală slabă pe oră.

3. *Condensatorul-deflegmator* (*precondensatorul*) are rolul de a condensa încă o parte din vaporii de apă care vin din coloana de evaporare, astfel încît să mărească concentraţia de amoniac în vaporii de apă rămaşi necondensaţi.

Pentru a realiza o condensare parţială a vaporilor de apă, amestecul de vapori de apă şi amoniac, care vine din coloană cu o temperatură de 100—105°C este răcit aici la 90—92°C. Datorită solubilităţii reduse a amoniacului în apă la această temperatură şi a volatilităţii sale mai ridicate decît aceea a vaporilor de apă, se produce o condensare aproape numai de vapori de apă şi foarte puţin din amoniac (vaporii ieşiţi din coloană, la intrarea în condensatorul deflegmator, au 8—10% amoniac si 90—92% vapori de apă). La ieşirea din condensator, amestecul trebuie să conţină 18—20% amoniac şi 80 — 82% apă, adică conţinutul unei ape amoniacale concentrate finite. (Bioxidul de carbon şi hidrogenul sulfurat care nu au fost eliminaţi complet în disociator rămîn în acest produs finit).

Parte de amoniac care totuşi s-a dizolvat în apa condensată în aparat constituie, împreună cu aceasta, aşa-numita *flegmă*. Aceasta conţine 3—7% amoniac şi 93—97% apă. Fiind în cantitate de 3—4 ori mai mare decît apa amoniacală concentrată care iese din deflegmator, ea este readusă în coloana de evaporare prin sifonare, pentru extragerea amoniacului conţinut.

Deflegmatoarele pot fi construite asemenea schimbătorului de căldură de tip tubular

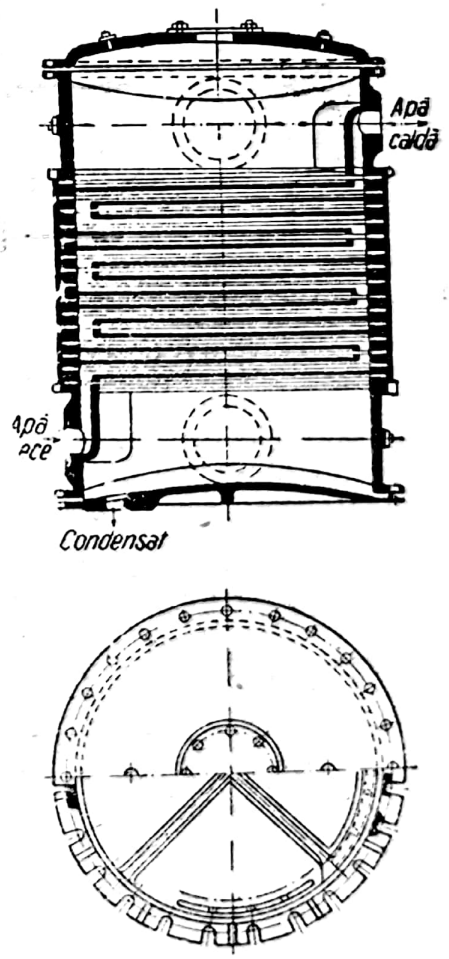


Fig. 113. Condensatorul-deflegmator de fontă.

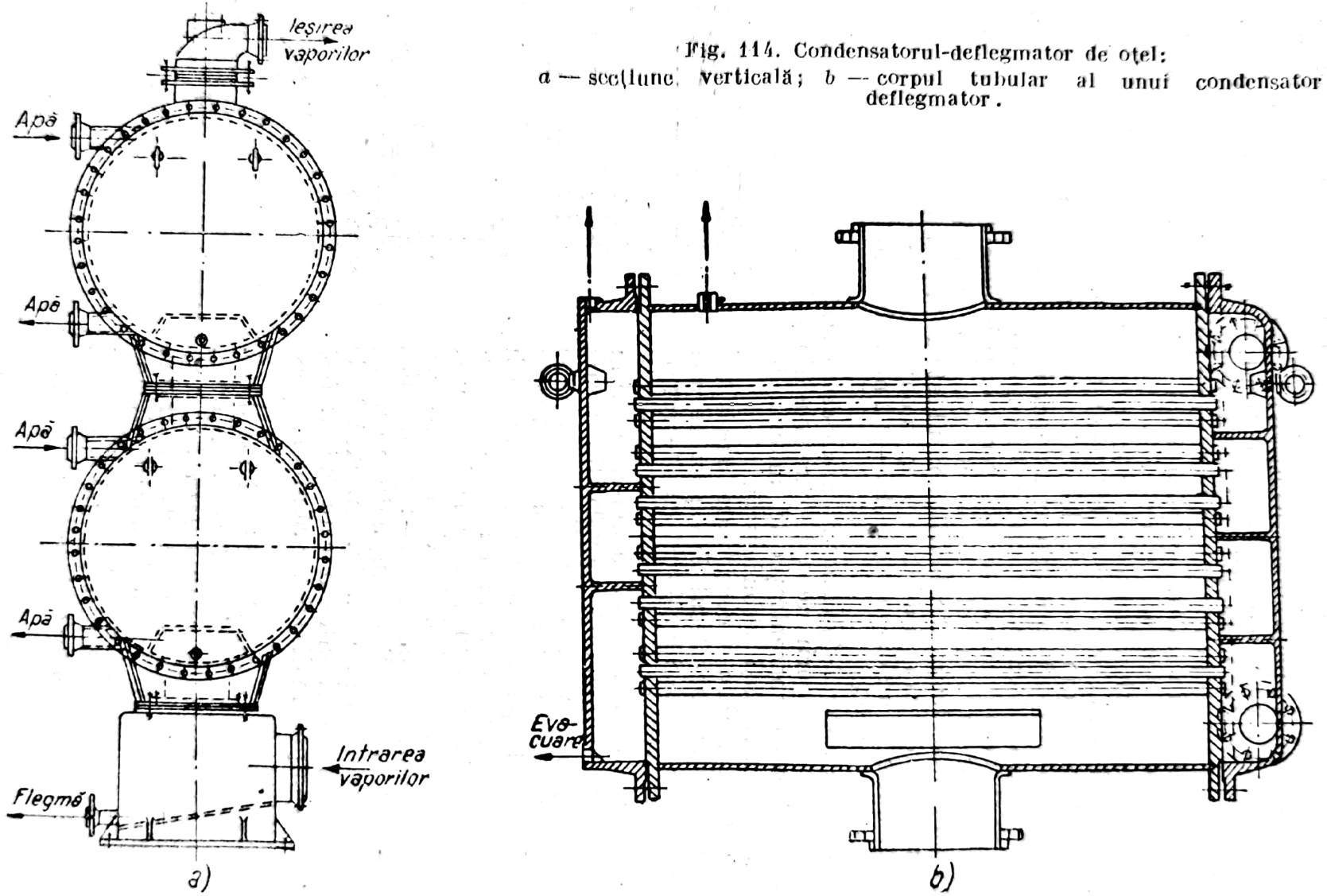


Fig. 114. Condensatorul-deflegmator de oţel:
a — secţiune verticală; *b* — corpul tubular al unui condensator deflegmator.

cu tuburi de oțel verticale. Durata lor este însă foarte scurtă (2 — 3 luni) datorită puternicii corosivități a sulfurii, cianurii și rodanurii ce însoțesc vaporii aduși din coloană. De aceea, se folosesc deflegmatoare de fontă (fig. 113). Acestea sînt însă greoaie și incomode la demontare și montarea necesară curățirii lor.

Un asemenea aparat este prevăzut în interior cu plăci de fontă; între acestea se află camere înguste, orizontale, prin care vaporii și lichidele de răcire circulă în contracurent, fără a se amesteca.

Condensatoarele-deflegmatoare mai noi se construiesc din oțel inoxidabil (fig. 114), ceea ce readuce în utilizare tipul tubular; ele sînt formate din corpuri tubulare suprapuse orizontal.

Amestecul de vapori venit din coloană circulă de jos în sus în spațiul intertubular și iese pe sus printr-un racord; apa de răcire circulă de sus în jos prin spațiul intratubular. Răcirea se face pentru fiecare corp în parte, dar circulația vaporilor se face prin întregul deflegmator, prin gîtuirile dintre corpuri care unesc spațiile intertubulare. Pe jos, prin deschiderea prevăzută în acest scop, sifonează flegma. Acest sistem de condensator poate fi curățit, fără a fi complet demontat, numai prin demontarea capacelor laterale.

4. *Condensatorul răcitor (schimbător de căldură-preîncălzitor)* are rolul de a răci amestecul de vapori de apă și amoniac concentrat ieșit din condensatorul-deflegmator, pentru a-l condensa pînă la apa amoniacală concentrată finită. Răcirea, pentru a obține un bilanț termic favorabil, se face prin schimb de căldură cu apa amoniacală slabă care este încălzită astfel la intrarea în circuitul secției de fabricare a apei amoniacale concentrate.

În unele instalații se prevede, în circuit, și un răcitor de construcție similară aceleia pentru recuperarea de căldură din apele de scurgere din coloana de amoniac; astfel, înainte de a fi trimise la turnul de răcire, li se face o răcire prealabilă, prin schimb de căldură cu apa amoniacală slabă, care intră în circuit, venind de la condensatorul răcitor precedent.

5. *Pregătirea laptelui de var pentru coloanele cu var* se poate face fie prin stingerea varului în căzi și pomparea laptelui de var în coloana cu var, fie pe cale mecanică, prin folosirea unui tambur cilindric, rotativ, Acesta este construit din doi cilindri concentrici, cilindrul interior fiind din tablă găurită. Vaporii și apa intră fără întrerupere în cilindrul interior, unde se produce laptele de var care, prin orificiile tubului, se scurge în tamburul exterior, de unde se pompează în coloana cu var. Paletele fixate în cilindrul interior asigură amestecarea varului cu apă. Laptele de var se aduce la concentrația de 5—6 °Bé, căreia îi corespunde un conținut de 56—75 g CaO/l lapte de var. Consumul de var nestins, uscat, cu un conținut de 70—80% CaO, este de 2,5 kg/kg amoniac fix conținut în apă amoniacală slabă. Raportat la amoniacul total, volatil și fix, recuperat, revine la 0,5 kg pentru un kilogram amoniac de 100%.

b) Secția de fabricare a sulfatului de amoniu

α) **Metoda de fabricare a sulfatului de amoniu din gazul de cocserie.** Majoritatea uzinelor moderne transformă amoniacul din gazul de cocserie în sulfat de amoniu. Pentru aceasta, gazul este barbotat prin acid sulfuric diluat aflat într-un saturator. Sulfatul de amoniu precipită sub formă de cristale.

Concentrația optimă de acid sulfuric folosit este 6—8%; la o concentrație mai mare se formează sulfat acid de amoniu, care este solubil în soluție acidă,

Scanned with OKEN Scanner

iar la o concentraţie mai mică, cristalizarea sulfatului de amoniu este prea intensă şi blochează trecerea gazului în soluţie.

Sulfatul de amoniu chimic pur conţine 25,76% amoniac, adică 21,21% azot. STAS-ul 931-55 prevede pentru sulfatul de amoniu tehnic, următoarele caracteristici:

	calitatea I	calitatea II
Umiditate, % max.	1	1
Sulfat de amoniu, % min.	99,2	98,5
Acid sulfuric liber, % max.	0,05	0,05
Arsen, % max.	0,001	0,007
Fier, % max.	0,05	0,05

Pentru fabricarea sulfatului de amoniu se cunosc trei metode: 1) metoda indirectă, 2) metoda directă, 3) metoda semidirectă.

Metoda indirectă conţine trei operaţii: a) extragerea amoniacului din gazul de cocserie, prin răcire, b) trecerea apei amoniacale slabe, din prima operaţie, în coloana de evaporare, c) introducerea amestecului de vapori de apă şi amoniac, în saturatorul cu acid sulfuric.

În fig.115 se dă schema secţiei de sulfat de amoniu, după metoda indirectă (cuplată cu staţia de debenzolare), cu întregul flux al gazelor şi cu posibilitatea de a fabrica, eventual, şi ape amoniacale concentrate.

Gazul de la barilet trece în răcitoarele primare şi-şi urmează drumul spre degudronator; condensatul trece în rezervorul colector, de unde este pompat în decantor. Apa amoniacală, cît şi gudronul, separate în decantor, trec în rezervoarele intermediare respective; gudronul este trimis mai departe spre încărcare în rezervorul de depozitare şi apoi în cisternă.

Un exhaustor alimentează instalaţia cu gaze de cocserie, iar o pompă centrifugă, acţionată de o turbină, alimentează cu apă de spălare; ambele turbine sînt acţionate cu abur. Aburul ieşit din turbine este folosit în secţia de amoniac. Pentru a îndepărta şi căldura de comprimare, gazul trece apoi prin două răcitoare finale. Gazul dezamoniacat circulă de jos în sus, prin şase scrubere spălătoare, cu grătar de lemn, din care, în primele trei, pentru desăvîrşirea răcirii şi îndepărtarea resturilor de amoniac, se spală cu apă în contracurent, astfel încît după al treilea scruber, gazul dezamoniacat şi răcit intră pentru debenzolare în următoarele trei scrubere.

Apa amoniacală slabă formată se reuneşte cu apele amoniacale provenite din răcitoarele finale de gaz pentru a fi trimise la instalaţia de extragere a amoniacului.

În ultimele trei scrubere se face debenzolarea gazului cu ulei de spălare, care, adunat într-un rezervor, este pompat la fabrica de benzen. Din ultimul scruber iese gazul dezamoniacat şi debenzolat.

Apele amoniacale slabe, pentru a fi transformate în sulfat de amoniu, sînt încălzite în aparate cu coloane şi li se adaugă lapte de var. Vaporii de amoniac din coloane sînt trimişi în saturatorii cu acid sulfuric. După separare în centrifugă, cristalele de sulfat de amoniu sînt evacuate, prin staţia de pompare pneumatică, la depozitul de sulfat de amoniu.

În cazul cînd în loc de prepararea sulfatului de amoniu se urmăreşte fabricarea de ape amoniacale concentrate, apele amoniacale brute se trimit, în

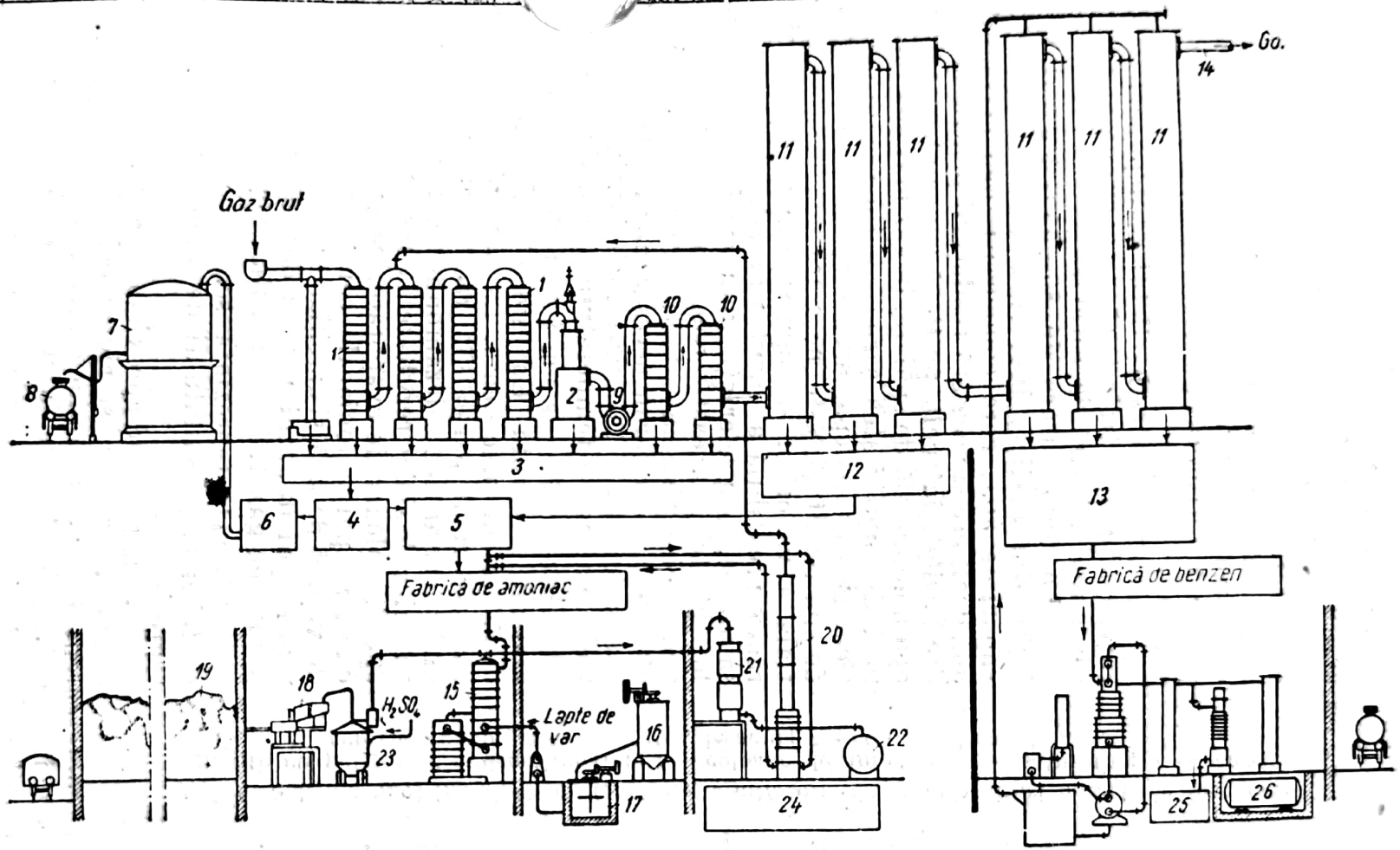


Fig. 115. Schema instalației în secția de sulfat de amoniu, după metoda indirectă:

1 — răcitoare primare; *2* — degudronator; *3* — rezervor pentru condensat; *4* — decantor; *5* — rezervor de ape amoniacale; *6* — rezervor de gudron; *7* — rezervor de gudron pentru depozitare; *8* — cisternă; *9* — exhaustor; *10* — răcitoare finale; *11* — scrubere; *12* — rezervor de colectare a apelor amoniacale; *13* — rezervor de ulei de spălare; *14* — ieșirea gazului dezamoniacat și debenzolat, *15* — aparat cu coloane; *16*, *17* — vase pentru prepararea laptelui de var; *18* — centrifugă; *19* — depozit de sulfat de amoniu; *20* — dezacidificator-disociator; *21* — răcitor; *22* — rezervor de amoniac concentrat; *23* — saturatori cu acid sulfuric; *24* — rezervor de ape amoniacale concentrate; *25* — colector de naftalină; *26* — rezervor de benzen brut.

Scanned with OKEN Scanner

prealabil, într-un dezacidificator-disociator, unde bioxidul de carbon şi hidrogenul sulfurat sînt reţinute, şi apoi în evaporatorul cu coloane. Amestecul de amoniac-vapori de apă, care părăseşte coloanele, trece într-un răcitor şi de aci, cu concentraţia de 20% amoniac, în rezervor.

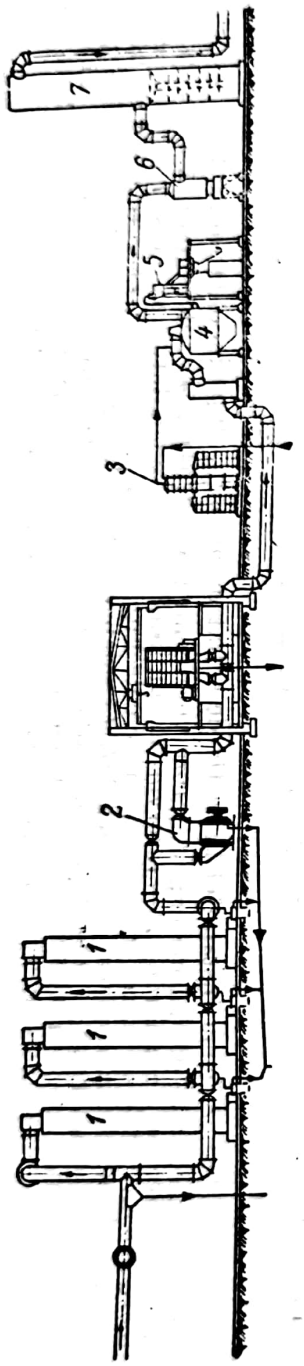


Fig. 116. Schema unei instalaţii de fabricare a sulfatului de amoniu după metoda semidirectă:
1 — răcitoare cu poliţe; *2* — degudronator; *3* — coloane de amoniac; *4* — saturator; *5* — centrifugă pentru cristale; *6* — separator de acid; *7* — răcitor final de gaz.

Metoda directă aduce tot gazul de cocserie cald din barilet la electrofiltre, fără a-l mai trece la răcire puternică; după degudronare gazul este trimis direct în saturator, la o temperatură deasupra punctului de condensare al vaporilor de apă.

Pentru a apăra bariletul de depuneri de săruri, spălarea sa trebuie să se facă numai cu apă din circuit, liberă de săruri.

La temperatura de 80—85°C a gazului, la ieşire din barilet, îi corespunde o cantitate de vapori de apă, care condensaţi, dau mai multă apă decît aceea necesară readucerii pentru spălare din barilet, întrucît, pe lîngă vaporii formaţi din apa amoniacală de spălare, în gaz mai apar şi vapori din umiditatea şarjei şi din cea pirogenetică. Pentru îndepărtarea surplusului de vapori de apă rezultaţi, este necesară condensarea parţială a vaporilor de apă suplimentari şi deci o răcire prealabilă a gazului înainte de intrare în saturator, de preferinţă înaintea degudronatorului electric. Această concentrare se poate face prin răcire pînă la o temperatură a gazului de 65—70°C. Răcitoarele necesare au dimensiuni mult mai mici decît în cazul răcirii primare, unde trebuie atinsă o temperatură finală de 25—30°C.

Metoda semidirectă este cea mai mult folosită. Ea este o combinare a celor două metode precedente. La această metodă gazul este răcit parţial în răcitoarele primare — unde deci are loc o dezamoniacare parţială. Apele amoniacale slabe rezultate la răcire sînt trimise apoi în coloana de evaporare, ca şi în cazul producerii apei amoniacale concentrate; amestecul de vapori de apă şi amoniac din coloană este trimis înapoi în gazul parţial dezamoniacat şi, împreună cu gazul, intră în saturator.

Fig. 116 reprezintă schema unei instalaţii de fabricare a sulfatului de amoniu prin metoda semidirectă.

Gazul, avînd aproximativ 80°C, intră în răcitoare cu poliţe, se ridică prin talerele din interior şi întîlneşte contracurentul de apă amoniacală rece, cu un conţinut de amoniac de 3—4 g/l, în care timp se răceşte la circa 40°C. Apa de spălare încălzită astfel la circa 70°C se colectează în partea inferioară a răcitorului. Aici, gudronul se separă de apă şi se scurge în rezervorul de gudron; apa amoniacală caldă trece în coloanele de evaporare, iar amestecul de vapori de apă şi amoniac trece printr-un preîncălzitor la saturator. Gazul,

Scanned with OKEN Scanner

răcit la 40°C, iese la partea superioară a răcitorului, este apoi aspirat de pompă și împins de asemenea prin același preîncălzitor în saturator; gazul, avînd concentrația în amoniac mărită și cu temperatura de 50—65°C, ajunge la saturator. Condensatul din coloană se răcește și, cu ajutorul unei pompe, reintră în circuit în răcitoare; deoarece prin condensare îi crește cantitatea,

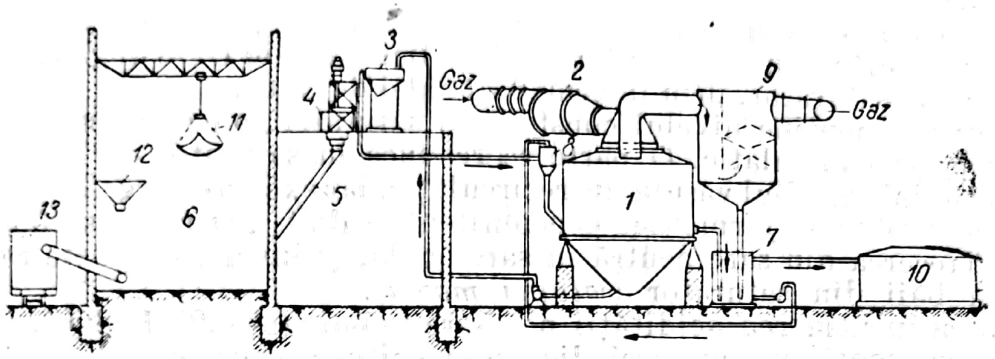


Fig. 117. Schema fluxului tehnologic în saturator:

1 — saturator; *2* — preîncălzitor; *3* — recipient pentru cristale; *4* — centrifugă; *5* — jgheab transportor spre depozitul de sulfat; *6* — depozitul de sulfat; *7* — oala de recirculație; *8* — oală de retur; *9* — capcană pentru acid; *10* — colector pentru surplus la ieșire; *11* — dispozitiv de încărcare; *12* — pîlnie de alimentare; *13* — vagonet.

o parte este scoasă mereu și distilată cu lapte de var. Vaporii de amoniac se adaugă gazului în preîncălzitor înainte de intrare în saturator. Gazul de cocserie, eliberat de amoniac în saturator, este răcit și trimis mai departe.

1. *Schema de lucru a fabricării sulfatului de amoniu cu saturator.* Transformarea amoniacului, din gazul de cocserie, în sulfat de amoniu, are loc în saturator.

În procedeul direct, gazul de cocs trece direct din barilet în filtrele degudronatoare electrice și de aci, avînd temperatura mai ridicată și cu întregul său conținut de amoniac, intră în saturator, fără a mai fi răcit în prealabil în răcitoare. Deși acesta ar fi procedeul cel mai ieftin și mai comod, nu a putut fi aplicat din pricina degudronării incomplete cît și datorită faptului că pînă la apariția degudronării electrice se producea un sulfat de amoniu foarte impur. Acest procedeu poate deveni foarte actual în stadiul de astăzi al posibilităților de degudronare.

În procedeul indirect, gazul este cît mai complet dezamoniacat, prin răcire finală; apa amoniacală formată intră în coloană; amestecul de vapori de apă și amoniac de la coloanele de amoniac intră în saturator.

În procedeul semidirect, numai o parte din amoniacul din gaz este prelucrat prin răcire și în instalațiile cu coloană; în gaze mai rămîne amoniac. Acest procedeu permite ca, după posibilități, o parte din amoniac să fie prelucrat numai pentru ape amoniacale concentrate și altă parte în sulfat.

Schema din fig. 117 arată fluxul tehnologic de lucru în saturator.

Amestecul de abur și amoniac concentrat, din coloană, se adaugă gazului de cocserie înainte de saturator, trece printr-un preîncălzitor, unde este încălzit la 50—65°C cu abur indirect, și intră apoi în saturator.

Aici se produc cristale de sulfat de amoniu. Restul de gaz la ieșire din saturator trece într-o capcană, unde se reține picăturile de acid sulfuric antrenate, pentru a fi retrimise în saturator, deoarece prezența lor în gaz ar periclita

conductele şi instalaţiile ulterioare. În sfîrşit, gazul, la ieşire din saturator, de-zamoniacat, este răcit în răcitoare cu acţiune directă şi intră în secţia de debenzolare.

Cristalele de sulfat de amoniu depuse pe fundul saturatorului sînt trecute cu ajutorul unei pompe într-un recipient de cristale. Acidul antrenat în recipient se scurge înapoi în saturator, iar cristalele sînt trecute într-o centrifugă uscătoare, pentru ca, după uscare, să ajungă printr-un jgheab înclinat şi prevăzut cu melc transportor, în depozitul de sulfat; lichidul din centrifugă este de asemenea adus în saturator, prin intermediul oalei de retur.

Pentru a menţine nivelul constant în saturator, o parte din lichid curge într-un vas de recirculaţie. O parte se readuce în saturator cu ajutorul unei pompe, prin intermediul vasului de recirculaţie, iar excesul merge la un rezervor.

În saturator se formează, concomitent, sulfat neutru şi sulfat acid de amoniu. Trecerea din sare neutră în sare acidă, şi invers, se poate regla prin aciditatea băii din saturator (*soluţiei mamă*).

Pentru menţinerea acidităţii necesare în baie (6—8% H_2SO_4), se scurge în saturator, continuu sau periodic, acid sulfuric proaspăt, de 60°Bé (78% H_2SO_4).

Pentru menţinerea unei concentraţii uniforme în toată masa băii saturatorului şi a unei precipitări uniforme de cristale ca şi pentru formarea de cristale mari, baia trebuie agitată continuu. Se arată, comparativ, diferenţa de mărime a cristalelor obţinute, fără şi cu amestecarea băii:

Mărimea cristalelor, în mm	Saturator fără amestecare, în %	Saturator cu amestecare, în %
> 0,5	1,4	78,5
> 0,2	58,9	99,6
<0,2	41,1	0,35

Această agitare se asigură prin barbotarea gazului, prin interstiţiile din umbrela de barbotare şi prin pompe speciale, care asigură o circulaţie permanentă, atît prin pomparea neîntreruptă a cristalelor din saturator în recipienţii pentru cristale, pompare care împinge în recipient concomitent şi o parte din lichidul din saturator, cît şi prin readucerea lichidului prin oala de retur, din recipientul de cristale şi din centrifugă, în saturator.

Nivelul lichidului din saturator trebuie să fie constant; excesul de lichid format se scurge printr-o închidere hidraulică (oală de circulaţie) şi, de aci, într-un rezervor.

O altă închidere hidraulică (oală de retur) permite întoarcerea lichidului din cristalizator şi din centrifugă, în saturator.

Gudronul rezidual din gaz şi bazele piridinice se precipită în saturator sub acţiunea acidului sulfuric şi se scurg ca un film superficial în închiderea hidraulică şi apoi în rezervorul de colectare al excesului de lichid, de unde sînt îndepărtate cu lingura.

Preîncălzirea gazului înainte de intrare în saturator are de scop să îndepărteze excesul de apă, care ar proveni din vaporii de apă aduşi din coloană. (Vaporii de apă din coloană, ce intră în saturator, au 90—94% apă, restul amoniac; acidul sulfuric utilizat are 22% apă.)

Pentru ca excesul de apă să plece o dată cu gazul, la ieşirea din secţia de amoniac, el trebuie menţinut în stare de vapori. Căldura de reacţie dintre amoniac şi acid sulfuric, în baie, cît şi preîncălzirea amestecului de gaz şi

Scanned with OKEN Scanner

conductele şi instalaţiile ulterioare. În sfîrşit, gazul, la ieşire din saturator, dezamoniacat, este răcit în răcitoare cu acţiune directă şi intră în secţia de debenzolare.

Cristalele de sulfat de amoniu depuse pe fundul saturatorului sînt trecute cu ajutorul unei pompe într-un recipient de cristale. Acidul antrenat în recipient se scurge înapoi în saturator, iar cristalele sînt trecute într-o centrifugă uscătoare, pentru ca, după uscare, să ajungă printr-un jgheab înclinat şi prevăzut cu melc transportor, în depozitul de sulfat; lichidul din centrifugă este de asemenea adus în saturator, prin intermediul oalei de retur.

Pentru a menţine nivelul constant în saturator, o parte din lichid curge într-un vas de recirculaţie. O parte se readuce în saturator cu ajutorul unei pompe, prin intermediul vasului de recirculaţie, iar excesul merge la un rezervor.

În saturator se formează, concomitent, sulfat neutru şi sulfat acid de amoniu. Trecerea din sare neutră în sare acidă, şi invers, se poate regla prin aciditatea băii din saturator (*soluţiei mamă*).

Pentru menţinerea acidităţii necesare în baie (6—8% H_2SO_4), se scurge în saturator, continuu sau periodic, acid sulfuric proaspăt, de 60°Bé (78% H_2SO_4).

Pentru menţinerea unei concentraţii uniforme în toată masa băii saturatorului şi a unei precipitări uniforme de cristale ca şi pentru formarea de cristale mari, baia trebuie agitată continuu. Se arată, comparativ, diferenţa de mărime a cristalelor obţinute, fără şi cu amestecarea băii:

Mărimea cristalelor, în mm	Saturator fără amestecare, în %	Saturator cu amestecare, în %
> 0,5	1,4	78,5
> 0,2	58,9	99,6
<0,2	41,1	0,35

Această agitare se asigură prin barbotarea gazului, prin interstiţiile din umbrela de barbotare şi prin pompe speciale, care asigură o circulaţie permanentă, atît prin pomparea neîntreruptă a cristalelor din saturator în recipienţii pentru cristale, pompare care împinge în recipient concomitent şi o parte din lichidul din saturator, cît şi prin readucerea lichidului prin oala de retur, din recipientul de cristale şi din centrifugă, în saturator.

Nivelul lichidului din saturator trebuie să fie constant; excesul de lichid format se scurge printr-o închidere hidraulică (oală de circulaţie) şi, de aci, într-un rezervor.

O altă închidere hidraulică (oală de retur) permite întoarcerea lichidului din cristalizator şi din centrifugă, în saturator.

Gudronul rezidual din gaz şi bazele piridinice se precipită în saturator sub acţiunea acidului sulfuric şi se scurg ca un film superficial în închiderea hidraulică şi apoi în rezervorul de colectare al excesului de lichid, de unde sînt îndepărtate cu lingura.

Preîncălzirea gazului înainte de intrare în saturator are de scop să îndepărteze excesul de apă, care ar proveni din vaporii de apă aduşi din coloană. (Vaporii de apă din coloană, ce intră în saturator, au 90—94% apă, restul amoniac; acidul sulfuric utilizat are 22% apă.)

Pentru ca excesul de apă să plece o dată cu gazul, la ieşirea din secţia de amoniac, el trebuie menţinut în stare de vapori. Căldura de reacţie dintre amoniac şi acid sulfuric, în baie, cît şi preîncălzirea amestecului de gaz şi

Scanned with OKEN Scanner

vapori veniți din coloană, la intrarea în saturator, sînt suficiente pentru îndepărtarea excesului de apă.

2. *Metoda de fabricare a sulfatului de amoniu fără saturator.* Rezistența întîmpinată în procedeul cu saturator, prin barbotarea gazului, provoacă o pierdere de presiune de 500—600 mm col. apă, deci consumul de energie devine mare. S-a încercat, de aceea să se fabrice sarea fără saturator și anume

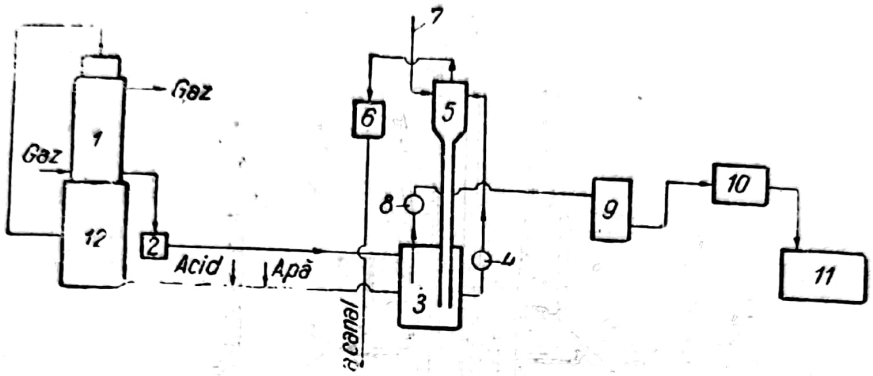


Fig. 118. Schema instalației de fabricare a sulfatului de amoniu, fără saturator:

1 — scruber; *2* — închidere hidraulică; *3* — cristalizator; *4,8* — pompe; *5* — evaporator; *6* — condensator; *7* — ejector cu abur; *9* — vas colector de cristale; *10* — filtru cu vid; *11* — siloz de sulfat; *12* — rezervor pentru excesul de soluție din cristalizator.

prin spălarea gazului, în scrubere, cu o soluție de sulfat de amoniu avînd un conținut corespunzător de acid liber (6%). La ieșirea din scrubere, soluția, trecută într-un evaporator cu vid de 680 mm col. mercur, devine suprasaturată. Dacă această soluție este trimisă într-o baie cu sulfat de amoniu avînd cristale mici în suspensie, sulfatul de amoniu va precipita în cristale mari. De aceea, după spălarea gazului, soluția formată curge într-o baie de cristalizare. După îndepărtarea cristalelor din soluție, i se adaugă acesteia din nou acid sulfuric și apă și se retrimite în scrubere pentru fixarea amoniacului din gaz. Rezistența în scruber este mult mai mică (75—100 mm col. apă).

Fig. 118 reprezintă schema procesului tehnologic la fabricarea sulfatului de amoniu prin spălare în scrubere, fără saturator.

Gazul, după ieșirea din barilet, este răcit în răcitoarele primare, trece prin degudronatorul electric și apoi în scruberul de dezamoniacare umplut cu inele ceramice; aici este spălat cu o soluție de sulfat de amoniu avînd circa 6% acid sulfuric liber. Spălarea se face în contracurent. Temperatura gazului la intrare în scruber este de 47—50°C; după scruber crește cu 3—5°. Temperatura soluției la ieșirea din scruber este de 55—57°C. Concentrația acidului liber din soluție scade la 4,5—5%.

Soluția trece din scruber, printr-o închidere hidraulică, într-un cristalizator, de unde este pompată în evaporator. Aci se concentrează la un vid de 680 mm col. mercur, provocat de un ejector de abur, în două trepte, și se suprasaturează.

Prin partea de jos, a saturatorului, soluția suprasaturată se scurge în cristalizator, la o temperatură de 42—44°C, în soluția mamă în care se află cristale mici în suspensie. Soluția suprasaturată se transformă aci în soluție saturată și depune cristale mari, care sînt trase cu o pompă, trecute într-un

vas colector de cristale, apoi filtrate printr-un filtru cu vid ca, după uscare, să intre în silozul de sulfat.

Excesul de apă evaporat din evaporator trece în condensator şi de aci la canal. Un rezervor aflat sub scruber primeşte excesul de soluţie din cristalizator care, în drum, a primit acidul şi apa necesară; din rezervor, soluţia este trimisă la spălarea amoniacului din gazul care intră în scruber.

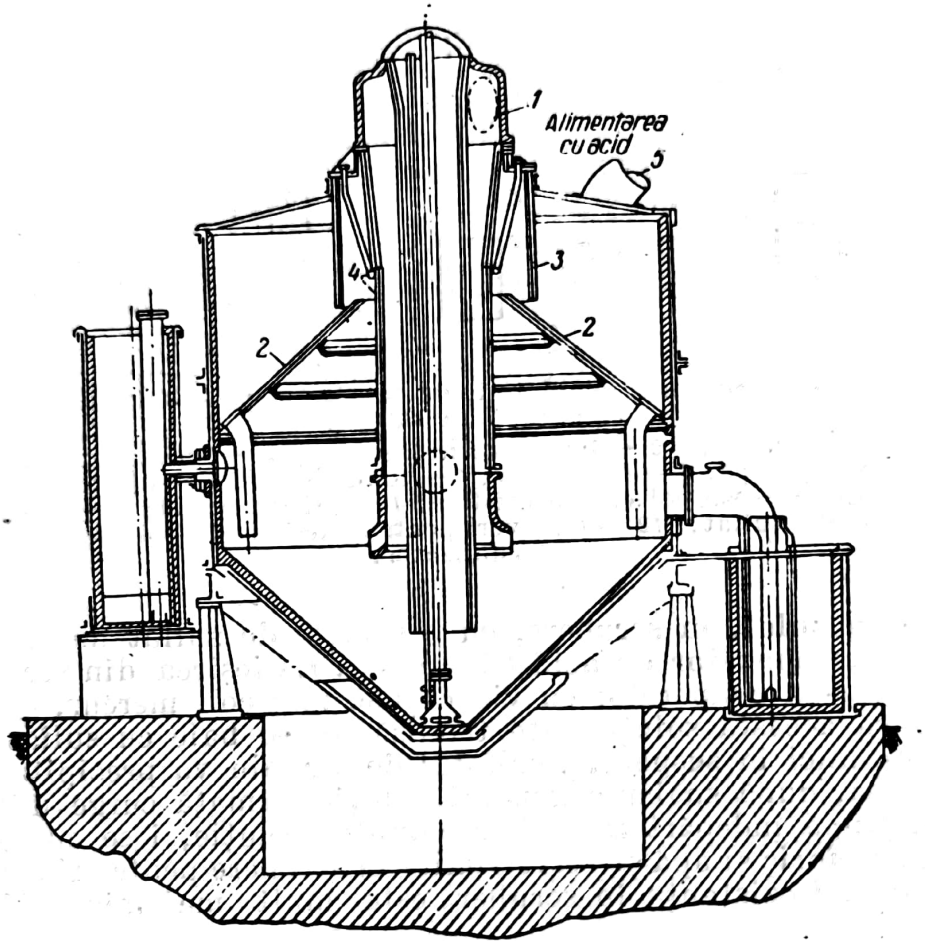


Fig. 119. Saturator cu un singur tub de barbotare, central, şi cu capcană interioară:

1 — intrarea gazului; *2* — conul capcanei; *3* — cilindrul capcanei; *4* — intrarea acidului; *5* — ieşirea gazului.

Procesul de fixare a amoniacului din gaz ca sulfat, în scruber, este mai bun şi mai ieftin decît cel în saturator.

β) **Aparatura principală din secţia de sulfat de amoniu.**

1. *Saturatorul.* Există diferite tipuri de saturatori, care se deosebesc după modul cum intră gazul în saturator: la unele aparate gazul intră printr-un tub central, care se termină printr-un barbotor; gazul iese din saturator prin racorduri; la altele, după intrare, gazul se distribuie prin mai multe tuburi aşezate la periferia saturatorului. Capcana de acid se poate afla în interiorul saturatorului (fig. 119) sau în exteriorul său (fig. 120).

Corpul saturatorului este un cilindru de oţel nituit, cu fundul conic; el este căptuşit cu plăci de plumb, deasupra cărora se pune un strat de plăci rezistente la acid, care să împiedice frecarea cristalelor de plăcile de plumb.

Scanned with OKEN Scanner

Saturatorii moderni se fac din oțel antiacid, care nu mai trebuie căptușiți. Diametrul saturatorului este de 3—6,5 m, pentru barbotarea a 10 000—70 000 m³ gaz/h.

În unele instalații, saturatorul este prevăzut cu un amestecător central, pentru a întreține o agitație puternică a soluției, ceea ce provoacă formarea de cristale mari. De obicei, agitarea mecanică se face prin injecție de aer (fig. 121).

Se încearcă să se introducă saturatori în care agitarea să se facă cu gaz de cocserie comprimat. Fig. 122 reprezintă schema unui astfel de saturator, prevăzut cu capcană exterioară.

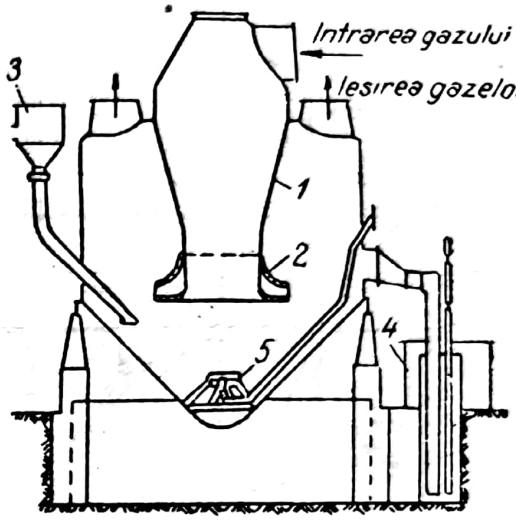


Fig. 120. Saturator cu tub central și cu capcană exterioară:
1 — corp de barbotare centrală; *2* — umbrelă de barbotaj; *3* — oală de retur; *4* — oală de circulație; *5* — duză de agitare.

2. *Preîncălzitorul de gaz.* Deoarece un eventual surplus de soluție mamă (ce ar proveni din condensarea vaporilor de apă din coloană și din acidul sulfuric) nu poate fi scurs la canal, întrucît el conține săruri de amoniu și acid, trebuie avut grijă să existe numai atîta soluție cît permite sistemul format din baia saturatorului, vasele de circulație și colectorul de cristale. Cum temperatura de reacție nu este suficientă pentru a menține surplusul din baie în stare de vapori, gazul și vaporii însoțitori trebuie preîncălziți, la intrarea în saturator, într-un preîncălzitor. Preîncălzitorul de gaz este un aparat tubular, montat vertical sau orizontal, în care gazul circulă prin interiorul tuburilor iar printre tuburi se introduce abur. Suprafața de încălzire este de 5 m²/1 000 m³ gaz într-o oră. Aburul utilizat este de joasă presiune, de la turbine (1—2 At). Exteriorul aparatului se izolează.

Uneori se încălzește soluția mamă prin circulația ei într-un încălzitor cilindric vertical, căptușit cu plumb și prevăzut cu serpentine de plumb prin care trece abur.

Încălzitorul poate fi montat chiar și pe degudronatorul electrostatic (fig 123).

3. *Capcana exterioară.* Aceasta este un dispozitiv (fig. 124) căptușit cu plumb, în care separarea picăturilor se face prin lovirea lor de șicanele interioare ale capcanei (una verticală și cîteva orizontale, înclinate). Pentru a se împiedica blocarea cu sulfat de amoniu, capcana se spală, din cînd în cînd, cu acid.

4. *Ejectorul.* Pentru a asigura circulația soluției mamă între saturator și recipientul de cristale, se folosesc ejectoare, de obicei două, unul fiind în rezervă pentru curățire.

Consumul de aer este de circa 7,5 m³/m³ soluție evacuată. Se consumă 30 m³ aer/t sulfat; soluția are circa 25% sulfat. La o presiune de circa 4 At, ejectorul pompează circa 8 t/h.

5. *Colectorul de cristale.* Se construiește din fontă sau oțel, căptușit cu plumb sau cupru; servește la primirea amestecului de cristale și soluția mamă pompată din saturator. Colectorul este format dintr-un vas deschis cu fund înclinat (fig. 125), în care vine amestecul pompat din saturator. Cristalele

Scanned with OKEN Scanner

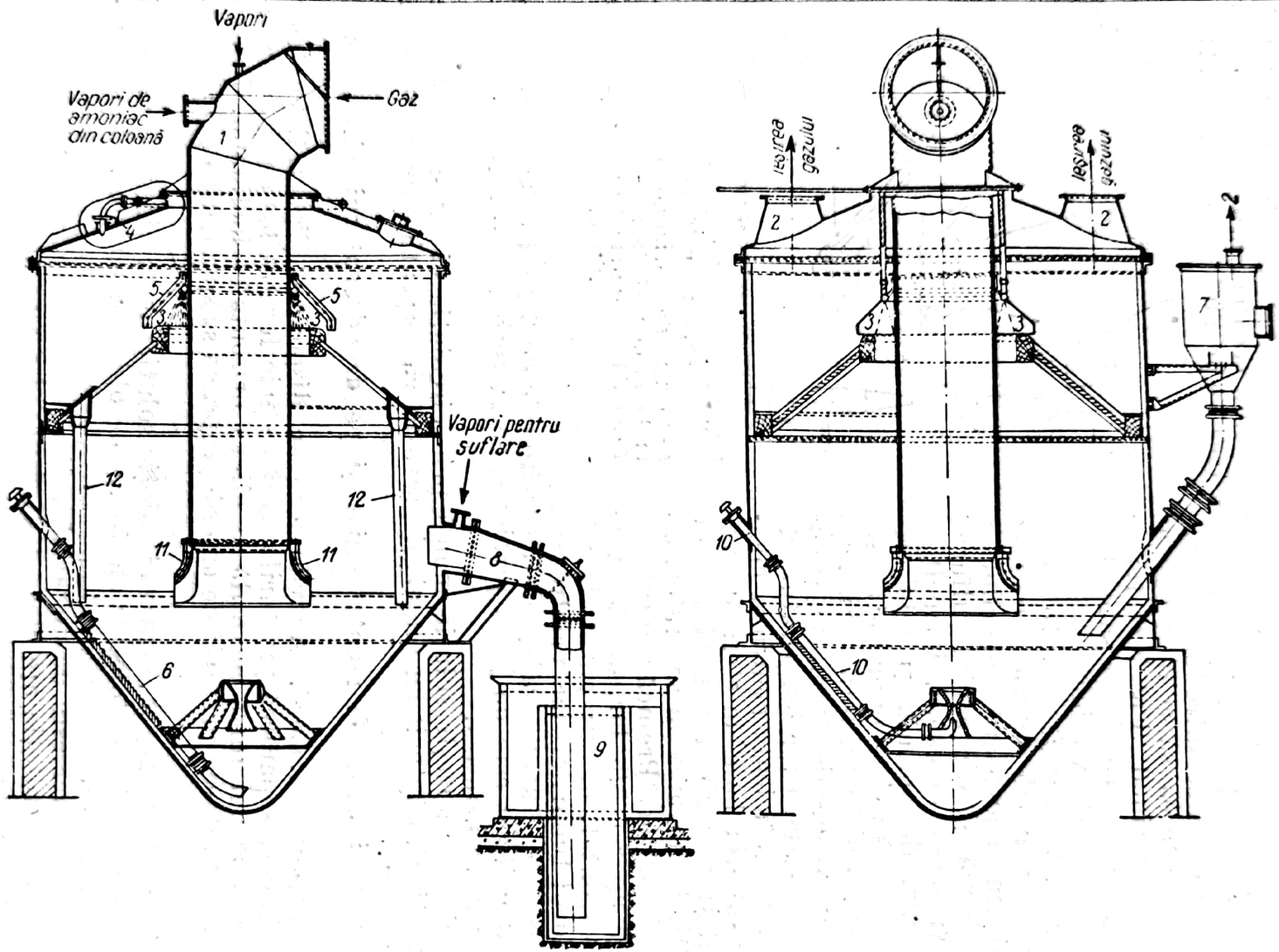


Fig. 121. Saturator cu amestecător mecanic prin injecţie de aer, cu tub central, sistem Ghiprokoks:
1 — conductă de gaz; *2* — racord de ieşire a gazului; *3* — capcană interioară; *4* — intrarea apei calde; *5* — intrarea acidului sulfuric; *6* — tub de pompare a cristalelor; *7* — oale de recirculaţie; *8* — ieşirea soluţiei din saturator; *9* — oală de circulaţie; *10* — tub de pompare a soluţiei; *11* — agitator; *12* — tub de scurgere a lichidului din capcană.

Scanned with OKEN Scanner

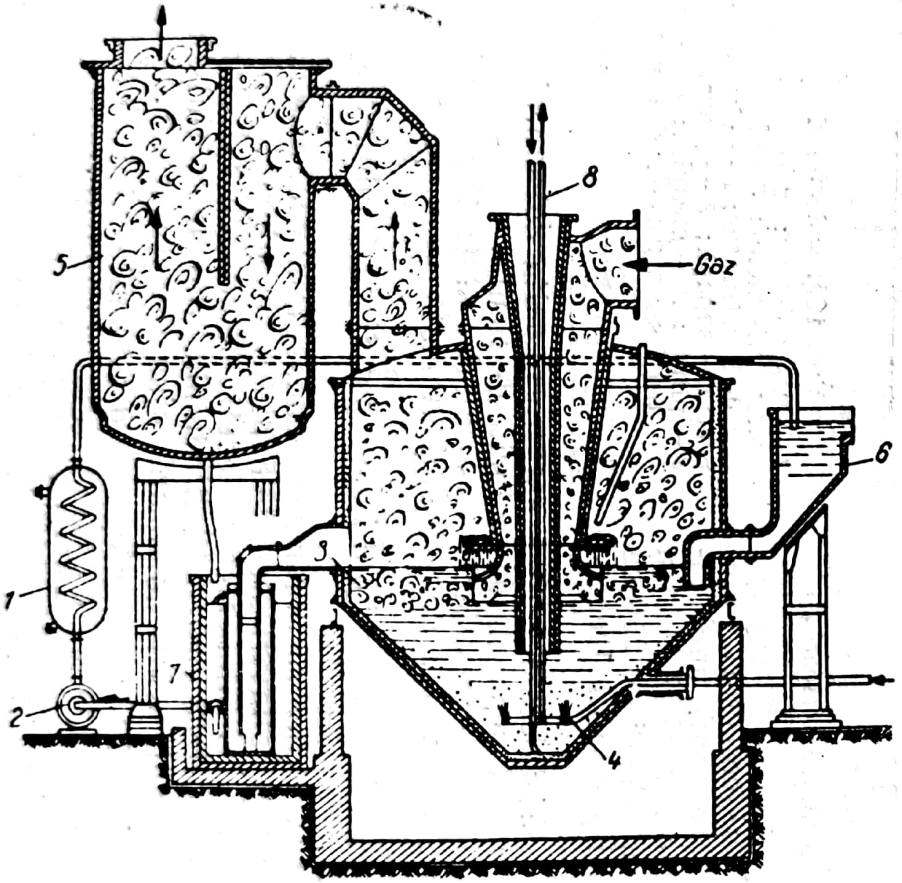


Fig. 122. Saturator cu agitare mecanică prin gaz de cocserie, comprimat:

1 — preîncălzitor de soluție; *2* — pompă pentru soluție; *3* — baia saturatorului; *4* — țeavă de alimentare cu gaz comprimat; *5* — captator de acid; *6* — oală de recirculație; *7* — oala de circulație; *8* — ejector.

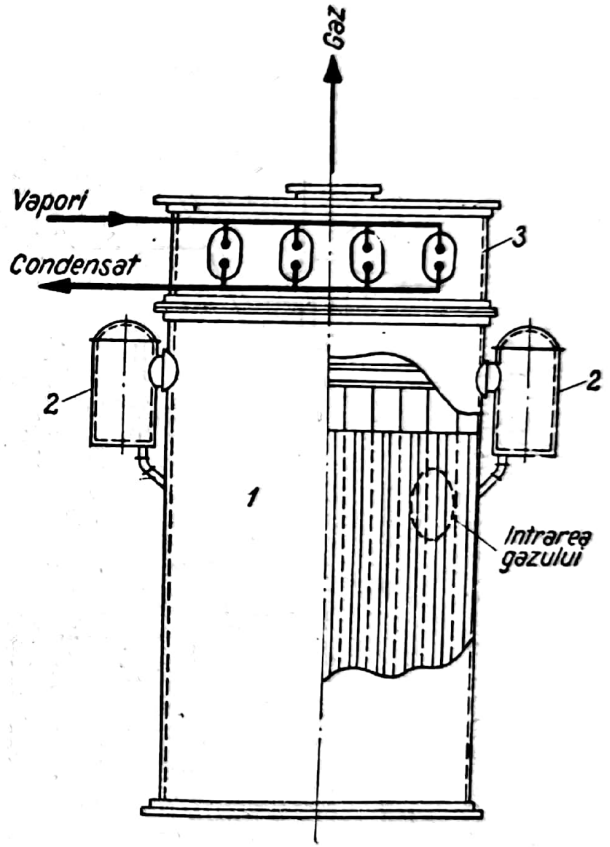


Fig. 123. Degudronator electrostatic cu preîncălzitor de gaz:

1 — electrofiltru; *2* — cutie de borne; *3* — preîncălzitor de gaz.

Scanned with OKEN Scanner

depuse pe fund se scot printr-un orificiu, prin manevrarea unei supape, cu ajutorul unui jgheab basculant, care se poate înclina spre o pîlnie, pe unde se scurge soluția spre oala de retur. Evacuarea cristalelor spre centrifugă se face periodic și se oprește în acest timp intrarea soluției în colector.

Surplusul de lichid se scurge printr-un preaplin înapoi în saturator, trecînd pintr-o pîlnie, iar gazele și vaporii din recipient se evacuează prin partea

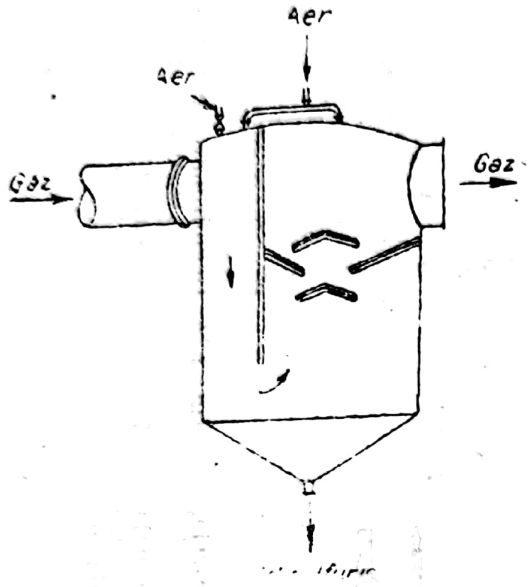


Fig. 124. Capcană exterioară.

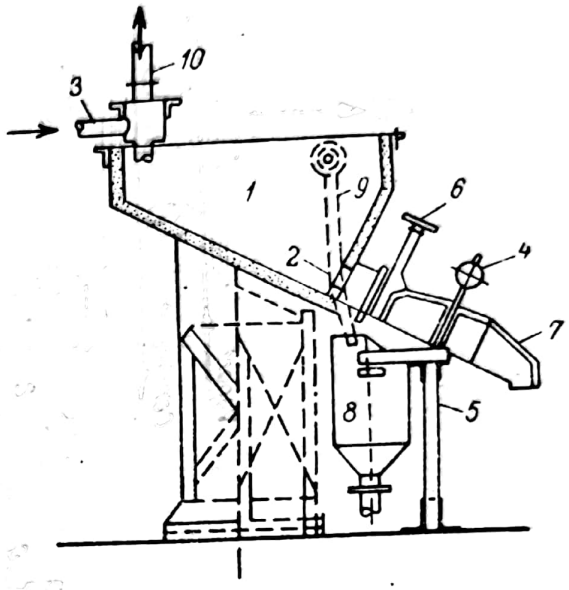


Fig. 125. Colector de cristale:
1 — vas colector; *2* — orificiu pentru ieșirea cristalelor; *3* — tub de alimentare de la saturator; *4* — pîrghie; *5* — suport; *6* —supapă; *7* — jgheab basculant; *8* — pîlnie; *9* — preaplin; *10* — tub pentru ieșirea gazelor și vaporilor.

superioară a vasului colector. Volumul colectorului corespunde unei singure încărcături a centrifugei. Pentru o încărcătură a centrifugei de 250 kg sulfat, volumul recipientului trebuie să fie de 0,5 m³,

6. *Centrifuge.* Cristalele de sulfat sînt trecute din colectorul de cristale în centrifuge, pentru a fi separate de resturile de lichid.

Centrifugele utilizate în uzinele cocsochimice sînt: 1) cu acțiune periodică, 2) cu acțiune semiperiodică sau semiautomată și 3) cu acțiune continuă sau automată.

Centrifugele periodice pot fi cu tambur suspendat sau cu tambur staționar.

La centrifuga periodică cu tambur suspendat, tamburul este de cupru, cu găuri, iar mantaua care se învîrtește este căptușită cu plumb.

Prin centrifugare, cristalele sînt proiectate pe peretele interior al tamburului, iar soluția mamă trece, prin orificiile tamburului, în spațiul dintre tambur și manta, iar de aici, printr-un racord, ajunge în saturator.

Sulfatul se mai spală în centrifugă cu o cantitate mică de apă amoniacală slabă, sau numai cu apă (5—6% din greutatea sulfatului uscat), pentru a i se reduce aciditatea. Pentru scoaterea cristalelor, se oprește centrifuga, se deschide capacul ei și de aici, cu lopata, se aruncă sulfatul într-o pîlnie de unde cade pe o bandă transportoare spre a fi trimis la depozitul de sulfat. Durata uscării este 15—20 min; o încărcătură reprezintă 250—300 kg sulfat. Capacitatea unei centrifuge este de circa 1 t sulfat uscat pe oră;

Scanned with OKEN Scanner

turaţia este de 350 rot/min, în timpul încărcării, şi de 700 rot/min, după încărcare.

Centrifugele semiperiodice au o productivitate mai mare, pînă la 10 încărcări pe oră, avînd ciclul de operaţii automatizate.

Centrifugele continue sînt cele mai utilizate. Aparatul constă din centrifuga propriu-zisă şi un servomotor, care o deserveşte (fig. 126).

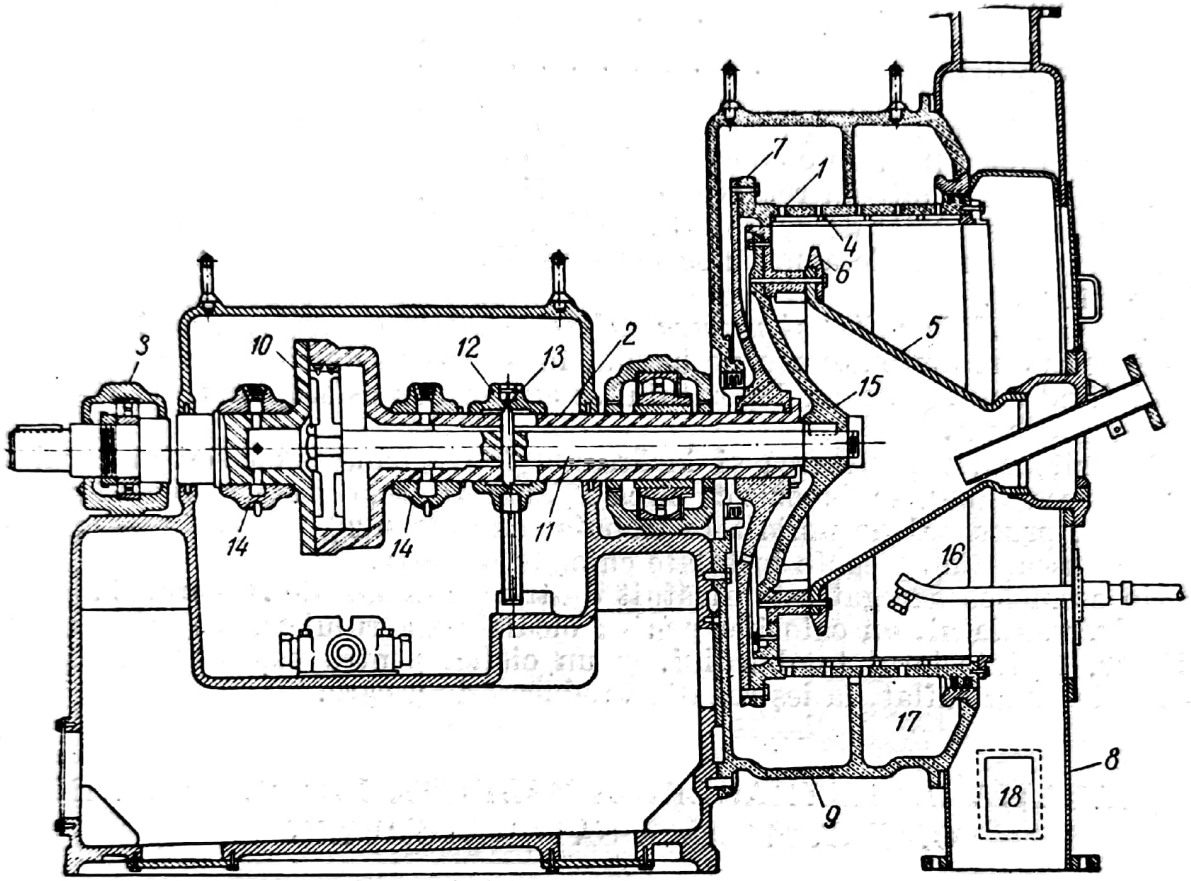


Fig. 126. Centrifugă continuă:

1 — tambur cu găuri; *2* — învelitoarea servomotorului; *3* — lagăr; *4* — şliţuri; *5* — con distribuitor; *6* — inelul conului distribuitor; *7* — inelul discului; *8* — vas colector pentru sulfat; *9* — camera din mantaua centrifugei; *10* — piston; *11* — tijă; *12* — cuplaj; *13* — lagăr; *14* — distribuitor; *15* — propulsor; *16* — injector; *17* — secţiunea mantalei pentru colectarea apelor de spălare.

Amestecul de cristale şi soluţie mamă, numit *pulpă*, intră în centrifugă printr-un con distribuitor care se învîrteşte o dată cu tamburul.

Tamburul centrifugei, găurit, are în interior două site cu şliţuri pe care se depun cristalele de sulfat, iar soluţia mamă trece în camera din mantaua centrifugei.

Conul distribuitor se reazemă pe un inel, iar împreună sînt fixate pe un propulsor, alcătuit dintr-un disc cu un inel, care intră exact în tambur. Propulsorul se roteşte o dată cu tamburul şi face în acelaşi timp mişcări de înaintare şi retragere provocate de o tijă acţionată de un servomotor hidraulic cu ulei. Prin mişcarea de înaintare, propulsorul împinge sulfatul pe site, prin mişcarea de recul deschide drum unei noi cantităţi de pulpă în tambur, din con.

Scanned with OKEN Scanner

Apa de spălare vine printr-un injector și se scurge apoi în secțiunea mantalei, iar sarea uscată, după spălare, cade într-un vas colector.

Se indică cîteva caracteristici ale unor centrifuge:

	Model 24	Model 30
Diametrul interior al tamburului, în mm . . .	610	762
Turația aproximativă, în rot/min	975	875
Puterea motorului, în CP	7,5	10
Puterea motorului la pompa de ulei, în CP . .	3,0	5,0
Productivitatea, în t/h	1,4—2,3	2,7—3,6

7. *Recepția, păstrarea și pomparea acidului sulfuric.* Acidul sulfuric utilizat în secția de sulfat, de o concentrație de circa 78%, este adus în cisterne de oțel și descărcat într-un rezervor cu pereți groși, aflat în pămînt, din care se alimentează tancurile de acid de la secția de sulfat, prin aer comprimat.

Pentru 1 t sulfat de amoniu se consumă 0,75 t acid calculat în acid monohidrat (100%).

8. *Depozitul de sulfat și uscarea sulfatului.* Din centrifuge, sulfatul este adus pe jgheaburi înclinate sau pe bandă, în depozitul de sulfat aflat alături. Sulfatul fiind acid, podeaua depozitului se acoperă cu asfalt, iar pereții se fac din lemn gudronat.

Depozitarea, repartizarea și încărcarea în vagoane se face cu macarale. Deoarece sarea ajunge în depozit cu circa 2% umiditate, ceea ce provoacă aglomerarea sa, procentul de umiditate trebuie redus la 0,2%. Aceasta se realizează prin uscare în agregate instalate chiar în depozit.

Un asemenea agregat este alcătuit dintr-un tambur de uscare, în care se introduce sulfatul, un calorifer pentru încălzirea aerului care se suflă cu un ventilator, în interiorul tamburului, și un ciclon pentru captarea sulfatului antrenat de aerul suflat, la ieșirea din tamburul de uscare.

INSTALAȚIA DE EXTRAGERE A BAZELOR PIRIDINICE DIN SOLUȚIA MAMĂ A SATURATORULUI

Aproximativ 1—1,5% din azotul din cărbune se transformă în baze piridinice (piridina propriu-zisă și omologii săi: metil-piridină sau picolină, dimetil-piridină sau lutidină etc.).

O parte din piridină trece în gudron și în apa amoniacală, altă parte este antrenată în gaz (circa 0,5 g/m³) și ajunge în saturator, unde, fiind fixată de acidul sulfuric, va forma sulfatul de piridină. Sulfatul de piridină format trebuie îndepărtat regulat din soluția mamă a saturatorului, continuu sau periodic, pentru a asigura fixarea continuă a piridinei din gaz în saturator, deoarece, dacă sulfatul de piridină format ar ajunge la o anumită concentrație, piridina nu se va mai fixa și va trece mai departe cu gazul. De asemenea, din cauza marii volatilități a piridinelor, fracțiunile ușoare vor trece mai departe în gaz, dacă baia saturatorului de amoniac va avea o temperatură mai ridicată de 60—65°C, ceea ce aduce pierderea componenților celor mai valoroși ai piridinelor ușoare. De aceea, concentrația de baze piridinice în gaz, după saturator, trebuie scăzută la circa 0,05 g/m³.

Extragerea bazelor piridinice din soluția mamă se face, în general, într-o instalație de extracție continuă. Principial, soluția mamă este întîi neutralizată, apoi descompusă cu ajutorul amoniacului, pentru a se pune în libertate piridina, care apoi este distilată.

Scanned with OKEN Scanner

Schema de funcționare a unei instalații de extracție continuă a piridinei se vede în fig. 127.

Din colectorul de cristale de sulfat de amoniu al instalației de fabricat sulfat de amoniu, soluția mamă trece într-un decantor, unde se separă de cristalele antrenate, și apoi într-un încălzitor, în care temperatura soluției se ridică cu 10—15°C, astfel încît să se împiedice depunerea de cristale pe conducte.

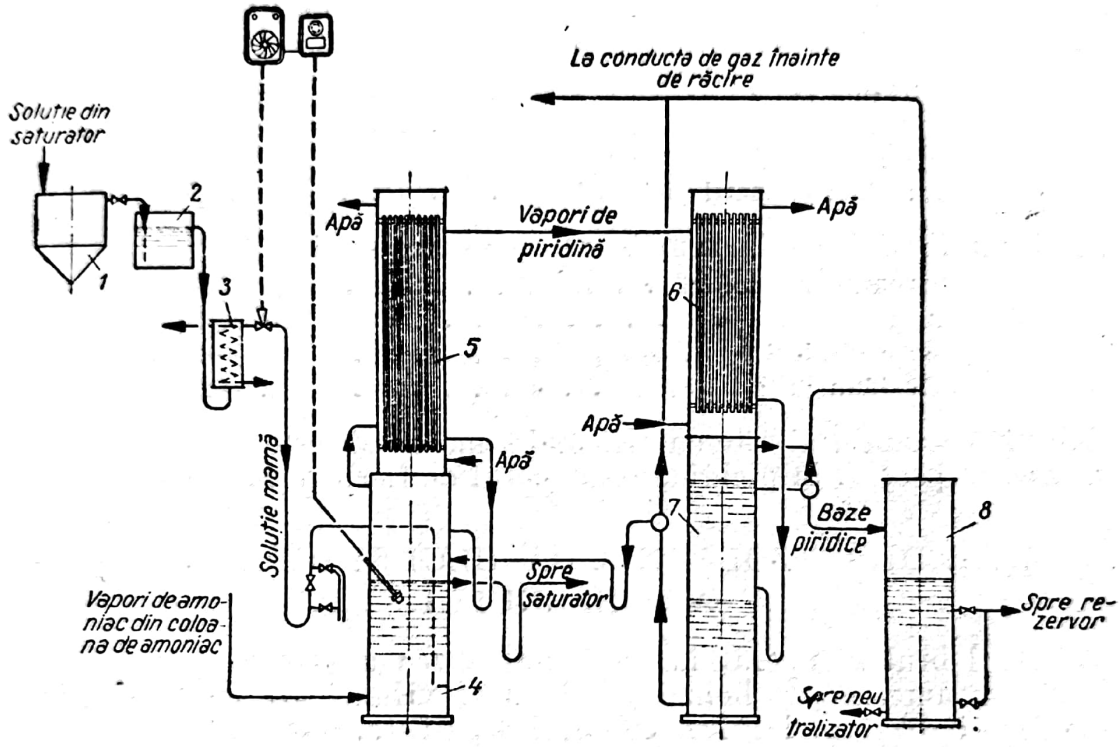


Fig. 127. Schema unei instalații de extracție continuă a piridinei:
1 — colector de cristale; *2*, *7* — decantoare; *3* — încălzitor; *4* — neutralizator; *5* — evaporator; *6* — condensator-răcitor; *8* — colector.

Soluția încălzită este trecută, în parte, într-un neutralizator (circa 5—8 l/t șarjă uscată cocsificată pe oră din soluția mamă). Cantitatea de soluție mamă ce urmează a fi trimisă la depiridinizare este determinată de conținutul de baze piridinice în gaz, de alcalinitatea soluției în neutralizator (0,2—0,3 g amoniac într-un litru de soluție) și de temperatura băii.

Pentru neutralizare și depiridinizare se introduce, în neutralizator, amestec de vapori de apă și amoniac, din coloana de amoniac; sulfatul de piridină trece în sulfat de amoniu și bazele piridinice sînt puse în libertate. Temperatura, la ieșirea vaporilor de piridină din neutralizator, este de circa 95°C, datorită căldurii de reacție și vaporilor aduși din coloană. Vaporii urcă într-un evaporator, din care, condensatul format din o parte din vaporii de apă și uleiuri antrenate (fenoli, naftalină etc.) sifonează înapoi în neutralizator. Vaporii de piridină ușoară, însoțiți de amoniac, bioxid de carbon și hidrogen sulfurat trec într-un condensator-răcitor. Aci temperatura scade la circa 30—35°C prin răcire cu apă. Vaporii rămași încă necondensați aci sînt reintroduși în conducta de gaz înainte de răcirea primară, pentru a reduce pierderile, iar condensatul trece într-un decantor. În decantor, bazele piridinice se separă la suprafața soluției apoase condensate și trec de aci într-un colector și apoi în

rezervoarele de depozitare, iar soluţia apoasă reintră în neutralizator. Soluţia mamă din neutralizator se reîntoarce de asemenea în saturator.

Concentraţia bazelor piridinice se menţine în soluţia mamă, pînă la 20 g/l. În soluţia mamă care se reîntoarce din neutralizator în saturatori se mai află un rest de baze piridinice (circa 0,6 g/l).

Unele instalaţii lucrează periodic, prelevîndu-se de 2—3 ori, în 24 ore din soluţia mamă din saturator, pentru prelucrare.

Bazele piridinice, extrase în condiţii bune, au aproximativ următoarea compoziţie procentuală în compuşi piridinici:

Piridină pură	40—50%
α - picolină	15%
β - picolină + γ-picolină	10%
Lutidine (dimetil-piridine)	2,5%

Produsul finit prezintă următoarele caracteristici:

Greutatea specifică	0,1—1,1 kgf/dm³
Apă	sub 10%
Baze piridinice	65—68%
Reziduu (alte uleiuri)	22—25%

Calitatea produsului este cu atît mai bună cu cît este mai bogată în piridine uşoare, respectiv, în piridină cu punctul de fierbere la circa 115°C.

SECŢIA DE DEBENZOLARE A GAZULUI ŞI DE RECUPERARE A BENZENULUI

Benzenul brut recuperat în secţia de benzen a uzinei de cocs este alcătuit dintr-un amestec de benzen, toluen şi xilen, care conţine mici procente de fenoli, baze piridinice, compuşi cu sulf etc. Dat fiind că cea mai mare parte de benzen brut este antrenată în gaz, iar în gudron nu se găsesc decît cantităţi prea mici (prin prelucrarea a 1 t cărbuni, circa 6—12 kg benzen brut sînt recuperate din gazul fabricat corespunzător şi numai 0,3—0,5 kg din gudronul produs), extragerea benzenului brut din gaz a devenit o operaţie necesară mai ales de la descoperirea importanţei hidrocarburilor aromatice pentru industria organică de sinteză, în special a coloranţilor. În general gazele de cocserie conţin 20—40 g benzen brut/m³.

Cantitatea şi compoziţia benzenului brut depinde de cărbunii prelucraţi, cît şi de condiţiile pirogenetice de formare. La temperaturi mai mari, în spaţiul de sub bolta camerei de cocsificare, unde temperatura este de circa 800°C, scade conţinutul omologilor benzenului şi creşte acela al benzenului; conţinutul total în aceste hidrocarburi rămîne însă aproximativ acelaşi. Se dă o exemplificare a compoziţiei benzenului brut în ceea ce priveşte variaţia procentuală între benzen şi omologi, în funcţie de supraîncălzirea materiilor volatile în spaţiul de sub boltă (% din distilatul pînă la 180°C):

	Benzen, în %	Toluen, în %	Xilen, în %
Cuptoare cu şamotă, fără supraîncălzire	54,53	23,97	6,40
Idem	56,32	21,67	7,07
Cuptoare rapide, cu supraîncălzire	84,35	8,81	0,50
Idem	80,04	6,03	0,51

Tabela 56 arată componenţii benzenului brut şi caracteristicile lor.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 56. Compoziția benzenului brut și caracteristicile fizico-chimice ale componenților lui

Denumirea componenților	Formula chimică	Greutatea moleculară	Punctul de fierbere la presiunea normală, în °C	Punctul de topire sau cristalizare, în °C	Căldura latentă de vaporizare la temperatura de fierbere în kcal/mol	Căldura latentă de topire în kcal/mol	Greutatea specifică la 20°C	Temperatura critică în °C	Presiunea critică, în At
Benzen	C_6H_6	78,11	80,07	+ 5,49	7,35	2,35	0,878	288,5	47,7
Toluen	$C_6H_5CH_3$	92,13	110,56	—95,18	8,00	1,58	0,866	320,6	41,6
o-Xilen	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,16	144,18	—25,25	8,80	3,25	0,880	—	—
m-Xilen	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,16	139,08	—47,87	8,70	2,75	0,864	—	—
p-Xilen	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,16	138,25	+13,27	8,62	4,09	0,861	—	—
Sulfură de carbon . . .	CS_2	76,13	46,3	—112,1	6,4	1,05	1,262	273	76
Fenol	C_6H_5OH	94,11	181,4	+ 41	11,50	2,69	1,06	419	60,5
Naftalină	$C_{10}H_8$	128,16	217,98	+ 80	9,7	4,49	0,963 (la 100°C)	—	—
Tiofen	C_4H_4S	84,13	84	— 39	—	—	1,065	317	48
Piridină	C_5H_5N	79,10	116	— 42	8,49	1,97	0,982	344	60
Cumaronă	C_8H_6O	118,13	173	— 18	—	—	1,078 (la 15°C)	—	—
Mesitilenă	$C_6H_3(CH_3)_3$	120,19	164,7	— 44,8	9,33	2,28	0,864	—	—
Duren	$C_6H_2(CH_3)_4$	134,21	195,4	+ 79,7	—	—	0,838 (la 81°C)	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Se consideră că un benzen brut este de bună calitate atunci cînd distilă 90—95% sub 180°C.

Caracteristicile aproximative ale benzenului brut sînt:

Greutatea specifică	0,900 kgf/dm³
Începutul distilării	73°C
pînă la 100°C	62%
pînă la 120°C	82%
pînă la 150°C	89%
pînă la 180°C	94%

Extragerea benzenului din gaz, după dezamoniacare, se face:
— prin spălarea gazului cu ulei de spălare, în contracurent;
— prin adsorbţie pe cărbune activ;
— prin răcirea gazului la temperaturi joase.

a) Debenzolarea prin spălarea gazului cu ulei

Spălarea cu ulei, pentru debenzolarea gazului, se face în scrubere umplute cu grătare de lemn; la partea superioară curge uleiul de spălare, iar de jos în sus circulă gazele.

Uleiul de spălare poate fi: ulei de gudron de cocserie, care distilă circa 90% între 200 şi 300°C, are densitatea 1,028—1,048 şi nu separă naftalină la 0°C; mai poate fi folosită şi o motorină, din ţiţei, care distilă între 250 şi 350°C,

Tabela 57. Absorbţia în ulei a benzenului în raport cu temperatura

Temperatura de absorbţie în °C	Coeficientul teoretic de absorbţie	Faţă de coeficientul de absorbţie la 25°C, în %
10	0,962	107
15	0,949	105
20	0,930	103
25	0,900	100
30	0,858	95,5
35	0,793	88
40	0,702	78

Scanned with OKEN Scanner

care are densitatea 0,860—0,880 la 15°C, și care să fie fluidă la +4°C. Uleiul proaspăt absoarbe aproximativ 2,5 % din benzenul brut.

Debenzolarea poate merge pînă la o extracție de 75—90% benzen brut din cantitatea aflată în gaz.

Cantitatea de ulei necesară în această spălare se ridică la 1,4—1,6 l pentru 1 m³ de gaz (cifră mai mică pentru ulei de gudron, mai mare pentru motorină). Pentru o bună debenzolare, gazul trebuie în prealabil cît mai bine degudronat.

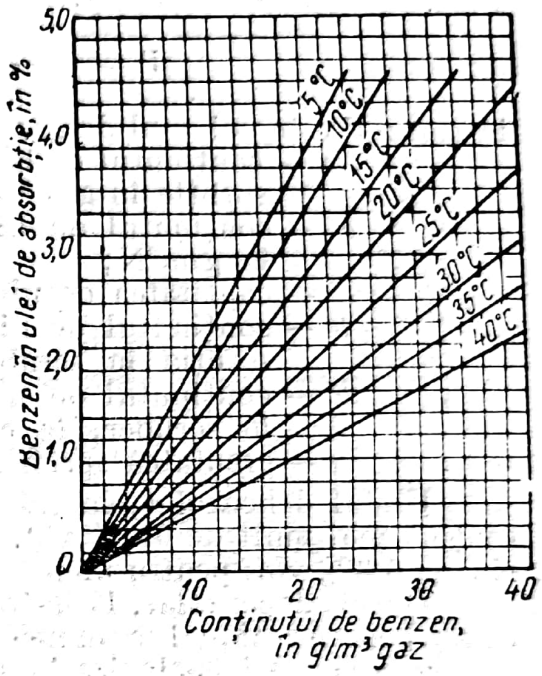


Fig. 128. Izotermele de absorbție a benzenului în ulei pentru diferite temperaturi.

α) **Valoarea temperaturii în procesul de absorbție**. Deși, în conformitate cu ecuația de absorbție, ridicarea de temperatură ar trebui să favorizeze absorbția, creșterea temperaturii are însă ca efect o reducere a cantității de benzen absorbite în ulei, deoarece tensiunea vaporilor de benzen absorbiți în ulei crește foarte repede în raport cu temperatura. De aceea, debenzolarea cu ulei trebuie făcută la temperaturi scăzute.

Procentele de benzen absorbite în ulei în raport cu temperatura sînt date în tabela 57.

În fig. 128 sînt indicate izotermele de absorbție ale benzenului în ulei.

Minimum de temperatură nu poate fi coborît sub o anumită limită deoarece se provoacă o creștere a viscozității uleiului absorbant, ceea ce reduce capacitatea lui de absorbție și îngreuiază manipularea lui.

Temperatura de debenzolare a gazului se menține la 25—30°C.

β) **Elemente care hotărăsc alegerea uleiului absorbant**. Pentru o anumită temperatură, tensiunea benzenului în ulei, deci și coeficientul de absorbție depinde de concentrația molară a benzenului și anume este necesar ca aceasta să fie cît mai mică.

Din relația ce dă concentrația molară a benzenului în ulei:

$$c' = \frac{\frac{a'}{m}}{\frac{a'}{m} + \frac{100 - a'}{M}},$$

în care: M este greutatea moleculară a uleiului;
m — greutatea moleculară a benzenului;
a' — fracțiunea procentuală în greutate a benzenului în ulei,

rezultă că pentru aceeași cantitate de benzen reținut în ulei, concentrația sa molară este mai mică dacă uleiul are o greutate moleculară mai mică. Astfel, motorina, a cărei greutate moleculară medie este de 230, are la aceeași concentrație molară, un conținut de benzen în greutate mai mic decît uleiul de gudron, a cărui greutate moleculară medie este de 170. De aici rezultă că cantitatea

de ulei de gudron necesară în circuit este mai mică — în general, aproximativ cu 30% faţă de motorină. De asemenea, un ulei susceptibil de a polimeriza va pierde din capacitatea sa de absorbţie, deoarece, prin polimerizare, îi creşte greutatea sa moleculară. Pentru acest motiv, motorina ar fi de preferat, fiind mai stabilă decît uleiul de gudron.

Cantitatea necesară de ulei de absorbţie se poate determina după bilanţul benzenului sau din ecuaţia:

$$V = (a - a') = U\,(b - b')\,\gamma \qquad (42)$$

în care: V este volumul de gaz absorbit pe oră, în m^3N;
a — conţinutul de hidrocarburi benzenice în gaz, înainte de absorbţie în g/m^3N;
a' — conţinutul de hidrocarburi benzenice în gaz, după absorbţie, în g/m^3N;
U — cantitatea de ulei absorbant necesar, în l/h;
b — conţinutul de hidrocarburi benzenice în ulei, înainte de absorbţia în scruber, în cm^3/l;
b' — conţinutul de hidrocarburi benzenice în ulei, după absorbţie în scruber, în cm^3/l;
γ — greutatea specifică a benzenului brut, în kg/l.

Uleiul debenzolat, la întoarcerea în circuitul de spălare, nu trebuie să conţină mai mult de 0,2% vol. hidrocarburi benzenice reziduale pentru motorină şi 0,3% vol. pentru uleiul de gudron.

Gazul, debenzolat, la ieşirea din scruber, nu trebuie să conţină mai mult de 2 g benzen rezidual la un metru cub normal.

γ) **Scheme tehnologice în secţia de debenzolare cu ulei a gazului, cu recuperare de benzen.** Principial, o instalaţie de debenzolare a gazului trebuie să împlinească următoarele operaţii:

— răcirea gazului;
— debenzolarea gazului prin spălare cu ulei absorbant rece;
— debenzolarea uleiului încărcat cu benzen;
— răcirea uleiului debenzolat şi reducerea sa în circuitul de spălare;
— colectarea benzenului.

Benzenul brut, recuperat, este supus unei distilări fracţionate şi apoi rafinat, sau invers, întîi rafinat şi apoi fracţionat. Distilarea fracţionată se face, în unele instalaţii, prin rectificare în coloană, în altele, prin condensare fracţionată;

Instalaţia mai poate cuprinde şi un regenerator de ulei, în care uleiul utilizat, după debenzolarea sa, este distilat pentru a i se îndepărta compuşii grei, formaţi prin polimerizare în timpul activităţii sale.

1. *Răcirea gazului la secţia de debenzolare.* Gazul care vine de la saturatorul secţiei de amoniac are o temperatură de 65—70°C, de aceea înainte de intrare în scruberele de debenzolare cu ulei, el este răcit la 20 — 25°C prin spălare directă cu apă rece.

Schema instalaţiei de răcire se vede în fig. 129.

Gazul venind de la saturatori intră într-un răcitor, pe care îl străbate de jos în sus, şi trece apoi în scruberele de debenzolare cu ulei.

Apa de răcire, care circulă în răcitor în contracurent cu gazul, iese pe jos printr-o închidere hidraulică, şi încărcată cu naftalină, trece într-un decantor compartimentat, unde este curăţită de naftalină. De aici, limpezită, este trasă cu ajutorul unei pompe, spre un turn de răcire, de unde este pompată apoi

Scanned with OKEN Scanner

în răcitor. Naftalina, topită în decantor, se scurge într-un colector, de unde este pompată în cisternă, pentru a fi transportată la secţia de prelucrare a gudronului.

2. *Debenzolarea cu ulei a gazului.* Pentru debenzolare, gazul răcit trece succesiv prin scrubere de debenzolare, întîlnind, în contracurent, uleiul absorbant; din ultimul scruber, gazul iese debenzolat (fig. 130).

Uleiul rece, proaspăt, este pompat dintr-un rezervor în ultimul scruber *(IV)*, pe care îl străbate de sus în jos, iese printr-o închiderea hidraulică şi trece în rezervorul următor. De aici este pompat în penultimul scruber *(III)*, din care se scurge, de asemenea, printr-o închidere hidraulică, în rezervorul respectiv şi aşa mai departe. Din ultimul rezervor, uleiul încărcat cu benzen este pompat la un rezervor de presiune, pentru a fi trimis la debenzolarea sa prin desorbţie; după aceea, răcit, reintră în circuitul de spălare al gazului.

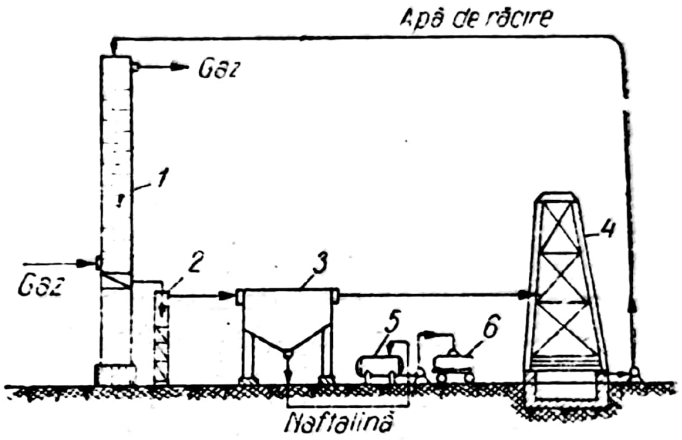


Fig. 129. Schema instalaţiei de răcire a gazului înainte de intrare în secţia de benzen:
1 — răcitor; *2* — închidere hidraulică; *3* — decantor; *4* — turn de răcire; *5* — colector de naftalină; *6* — cisternă.

3. *Recuperarea prin desorbţie a benzenului brut din uleiul benzolat.* Debenzolarea uleiului se face într-o coloană de evaporare, unde, prin încălzirea cu abur direct şi indirect, pierde benzenul. Uleiul debenzolat este răcit şi readus în circuitul de spălare al gazului, iar vaporii de benzen sînt condensaţi şi trimişi la rezervorul de benzen brut. Pentru a realiza un bilanţ termic cît mai favorabil, uleiul încărcat cu benzen, înainte de a trece la coloana de evapo-

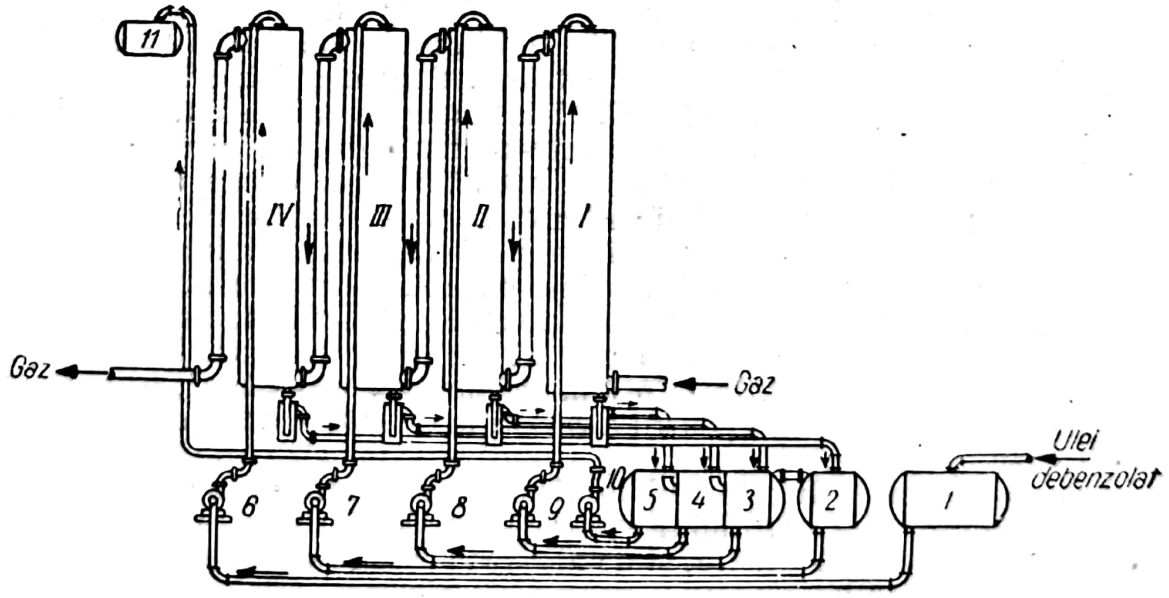


Fig. 130. Schema instalaţiei de spălare a benzenului din gaz cu ulei:
1 — rezervor pentru ulei debenzolat; *2,3,4* şi *5* — compartimente de scurgere (colectare); *6*, *7*, *8*, *9* şi *10* — pompe; *11* — rezervor de presiune; *I,II,III* şi *IV* — scrubere.

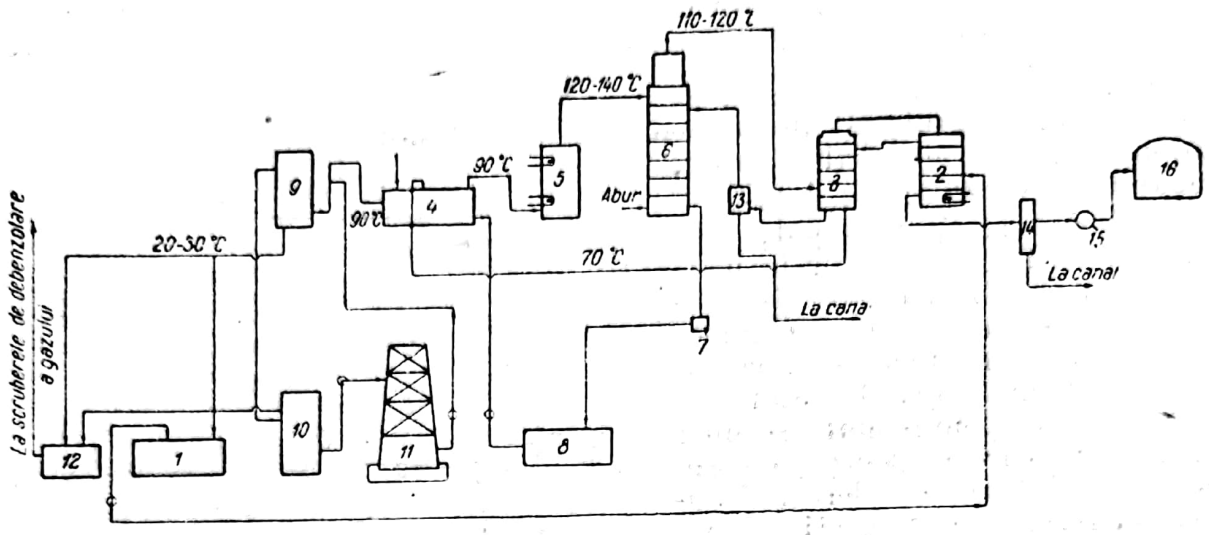


Fig. 131. Schema instalației de debenzolare a uleiului încărcat cu benzen:
1 — rezervor de ulei, încărcat cu benzen brut; *2* — condensator-răcitor; *3* — precondensator-deflegmator; *4* — schimbător de căldură cu ulei; *5* — încălzitor cu abur; *6* — coloană de evaporare; *7* — închidere hidraulică; *8* — rezervor intermediar cu ulei cald; *9* — răcitor cu apă de contact direct; *10* — decantor dezemulgator; *11* — turn de răcire a apei; *12* — rezervor de ulei debenzolat; *13* — separator-decantor de ulei antrenat; *14* — separator de apă; *15* — dispozitiv de măsurare; *16* — rezervor de benzen brut.

rare, prin schimb de căldură este preîncălzit de vaporii de benzen și de apă care ies din coloană și care merg la condensare.

Schema din fig. 131 arată procesul de debenzolare al uleiului încărcat cu benzen.

Uleiul încărcat cu benzen pompat din rezervorul de ulei trece într-un condensator-răcitor; de aici, se scurge într-un precondensator-deflegmator, în care se încălzește, pînă la circa 70°C, prin schimb de căldură cu vaporii de benzen și de apă care vin din coloana de evaporare; își continuă drumul printr-un schimbător de căldură cu ulei debenzolat, unde ajunge la circa 90°C prin răcirea uleiului debenzolat ieșit din coloană. Pentru a intra în coloană la o temperatură mai ridicată, 120—140°C, uleiul încărcat cu benzen, la ieșirea din schimbătorul de căldură, mai trece printr-un încălzitor cu abur și cu această temperatură intră la partea superioară a coloanei, care este încălzită pe jos cu abur direct; pe la partea inferioară a coloanei se scurge uleiul debenzolat, iar pe la partea superioară a coloanei ies vaporii de benzen și de apă. Uleiul debenzolat din coloană se scurge pe jos, printr-o închidere hidraulică, într-un rezervor intermediar de ulei cald, de aci este pompat prin schimbătorii de căldură cu ulei, unde se răcește la circa 90°C; apoi, printr-un răcitor final cu apă, de contact direct, unde se răcește la o temperatură de 20 — 30°C, este trecut în rezervorul de ulei debenzolat pentru a reveni în circuit în scruberele de debenzolare a gazului.

Apa de la răcirea directă a uleiului, pentru a fi dezuleiată, se colectează într-un decantor separator; uleiul este separat și trimis la rezervorul de ulei rece, iar apa la turnul de răcire, și de aici readusă la răcirea finală a uleiului debenzolat.

Dacă se lucrează însă cu motorină, atunci, înainte de a trece la scruberele de debenzolare a gazului, uleiul trebuie să fie adus într-un decantor de emulsie.

Scanned with OKEN Scanner

Din decantor, uleiul trece la un dezemulgator, unde emulsia este spartă prin încălzire cu abur și decantare mai îndelungată. Uleiul dezemulsionat, fiind cald, se trece într-un rezervor de ulei debenzolat cald; noroiul este trimis într-un rezervor de ulei debenzolat cald; noroiul este trimis într-o cisternă, iar apa de la dezemulsionare, la canal.

Dezemulsionarea nu se aplică în cazul cînd se folosește uleiul de gudron în procesul de debenzolare a gazului.

Vaporii de benzen și de apă, degajați în coloană, și cu o parte din fracțiunile mai ușoare, antrenate aici din uleiul absorbant, ies din coloană cu o temperatură de circa 110—122°C, trec în partea inferioară a precondensatorului-deflegmator, în care se face o primă răcire, prin schimb de căldură cu uleiul încărcat cu benzen. Se condensează aici fracțiunile mai grele, numite *flegmă* — ulei antrenat și vapori de apă condensați — care trec la separatorul decantor, din care uleiul, care mai conține ceva benzen, este retrimis în coloană, iar apa, la canal. Din precondensatorul-deflegmator, vaporii de benzen și de apă trec în condensatorul-răcitor, unde se condensează prin schimb de căldură cu uleiul încărcat cu benzen care merge spre coloană, dar și prin completarea răcirii vaporilor de benzen cu apă de răcire; condensatul este trecut la un separator de apă, de unde benzenul condensat este pompat la rezervorul de benzen, iar apoi se scurge la canal.

4. *Recuperarea benzenului în fracțiuni, din uleiul de spălare încărcat cu benzen.* După cum s-a arătat în schema precedentă, se recuperează un benzen brut care distilă 90—95% pînă la 180°C, restul de 5—10% reprezentînd fracțiuni de ulei.

Acest benzen brut trebuie rectificat, separat, într-o instalație de rectificare specială. De aceea, secția de benzen poate face, concomitent cu recuperarea benzenului din uleiul benzolat, și o primă fracționare, pentru a obține două fracțiuni de benzen brut, și anume: o fracțiune ușoară, cu punctul de fierbere la 160°C, și o fracțiune grea, care distilă între 160 și 220°C. Fracțiunea ușoară este rectificată, pentru a da fracțiuni de benzen, iar cea grea trece la prelucrarea rășinilor cumaronice.

Această fracționare în două tipuri de benzen brut se poate face prin două metode: 1) prin distilarea fracționată sau 2) prin condensare fracționată.

În prima schemă, vaporii de benzen brut trec din condensator într-o coloană de rectificare suplimentară; în a doua schemă se face condensarea fracționată în precondensator, astfel încît se separă, prin condensare fracționată, fracțiunile grele de benzen brut și uleiul antrenat; vaporii de benzen brut ușor sînt lăsați să treacă mai departe la condensatorul - răcitor.

5. *Regenerarea uleiului uzat.* Dacă se lucrează cu ulei de gudron, acesta cu timpul se degradează; în ulei se adună compuși polimerizați și oxidați care reduc capacitatea de absorbție a uleiului, rămîn dizolvați în ulei și măresc astfel și viscozitatea. Aceasta nu se întîmplă la lucrul cu motorină, în care produsele de polimerizare nu se dizolvă. Polimerii motorinei formează însă un nămol care ușurează emulsionarea, depunîndu-se în același timp și în aparate. De asemenea, se mai produc pierderi din fracțiunile mai ușoare ale uleiului care pleacă cu benzenul brut. Cît timp fracțiunea din uleiul uzat care distilă pînă la 300°C depășește 60%, este necesară numai o regenerare a uleiului, iar dacă această cifră se micșorează, este necesară o înlocuire totală a sa.

Regenerarea se face scoțîndu-se din circuit, periodic, o cantitate de ulei, care se înlocuiește cu ulei proaspăt, iar cel scos este supus unei distilări cu abur. Fracțiunea distilată trece, printr-un răcitor, la rezervorul de ulei proaspăt, iar reziduul, format din polimeri, este îndepărtat.

Scanned with OKEN Scanner

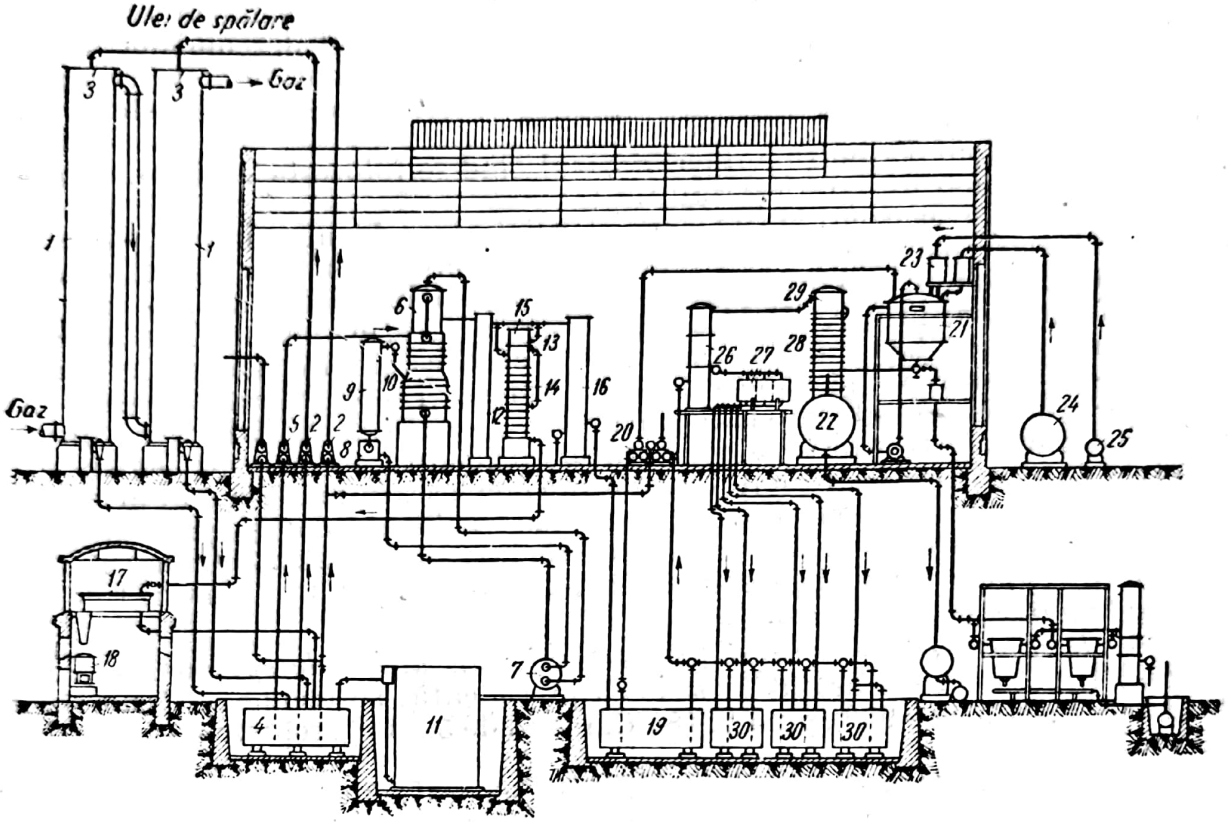


Fig. 132. Schema unei instalaţii de ansamblu a secţiei de benzen, prin spălare cu ulei:
1 — scrubere; *2*, *5*, *20* — pompe; *3* — duze de repartiţie; *4* — rezervor de ulei compartimentat; *6*, *7* — schimbătoare de căldură; *8*, *9* — încălzitoare; *10*, *14* — coloană de evaporare; *11* — răcitor de ulei; *12* — decantor; *13* — preîncălzitor; *15*, *29* — deflegmatoare; *16* — răcitor de benzen; *17* — vase de răcire; *18* — centrifugă; *19* — rezervor de benzen brut; *21* — rafinor cu agitator; *22* — aparat de rectificare; *23* — vase de măsură pentru acid şi leşie; *24* — rezervor pentru acid sulfuric; *25* — rezervor pentru hidroxid de sodiu; *26*, *28* — coloane de distilare; *27* — rezervor; *30* — rezervoare de produse finite.

Instalaţia în ansamblu a secţiei de benzen se vede în schema din fig. 132.

Gazul, după degudronare, dezamoniacare şi răcire este trecut succesiv prin nişte scrubere; în contra-curent circulă uleiul de spălare trimis de pompe şi care este repartizat uniform în scrubere prin duze de repartiţie.

În rezervorul de ulei compartimentat se acumulează: în unele compartimente uleiul încărcat cu benzen şi naftalină, în celelalte, uleiul debenzolat. Din compartimentele respective, uleiul încărcat este tras, de o pompă, spre o coloană de evaporare; în drum, spre a fi preîncălzit, uleiul trece printr-un schimbător de căldură — încălzit cu vaporii de benzen şi de apă evacuaţi din coloană. Astfel preîncălzit, uleiul trece mai departe, în două încălzitoare, unde este încălzit la 130—150°C, prin căldura de condensare a vaporilor de apă. De aici este trecut, de sus în jos, prin talerele unei coloane, în contracurent cu vaporii de apă injectaţi direct; el pierde benzenul rămas, concomitent cu o parte din fracţiunile mai grele şi naftalina. În această formă se scurge prin schimbătoarele de căldură în răcitoare de ulei şi reintră apoi în compartimentele de ulei debenzolat rezervate în acest scop şi, de aici, în circuit. Vaporii de benzen degajaţi, însoţiţi şi de vaporii de apă, cedînd căldura în schimbătorul de căldură în care preîncălzesc uleiul rece, sînt în parte condensaţi. Condensatul de benzen, care conţine şi toată naftalina, trece la separare, într-un decantor,

Scanned with OKEN Scanner

se separă aici de apă şi, după o reîncălzire, este trimis în a doua coloană de evaporare, unde este tratat din nou cu vapori de apă pentru separarea de restul de fracţiuni grele. El trece apoi în deflegmator, de aici, împreună cu vaporii ieşiţi din schimbătorul de căldură, în răcitorul de benzen; aici, după caz, se poate condensa fracţionat în o fracţiune uşoară şi o fracţiune mai grea. Lichidul din coloană, format din ulei greu şi naftalină, după separare, se trimite în vase de răcire, pentru a depune naftalina cristalizată, care este apoi centrifugată şi uleiul rămas este reciclat, prin intermediul unui rezervor. Benzenul condensat în răcitorul de benzen trece într-un separator de apă, şi este trimis apoi în rezervor, constituind benzenul brut.

Pentru a elimina compuşii nesaturaţi (rafinare), produsele brute sînt pompate într-un rafinor cu agitator în care se trimite şi acid sulfuric de 66° Bé, şi apoi spălate cu hidroxid de sodiu; benzenul rafinat se trimite în aparatura de rectificare. Pentru a se obţine benzen curat şi toluen curat, la coloana de distilare se găseşte ataşat un rezervor, cum şi o coloană cu un deflegmator. Produsele finite sînt colectate în rezervoarele respective.

Pentru a reduce consumul de abur, care, în instalaţiile obişnuite, se ridică. la 7 — 8 kg/kg benzen, s-a introdus în unele uzine o debenzolare în vid, cu un consum de 5,5 kg de abur/kg benzen.

Cantitatea de ulei de spălare aflată în circuit, în instalaţia de debenzolare a gazului, trebuie să fie de ordinul a circa 200 t într-o uzină care cocsifică 1 000 t cărbuni pe zi.

δ) **Aparatura folosită în secţia de debenzolare a gazului** cuprinde următoarele elemente:

1. *Răcitoare de gaz şi decantoare de naftalină.* Cum gazul la ieşirea din saturator are o temperatură de 75 — 80°C, iar temperatura de lucru în scruberele de debenzolare trebuie să fie 20 — 25°C, el trebuie răcit. Răcitorul este, de obicei, un răcitor cu poliţe, cu pîlnie de evacuare, ca la răcirea primară.

Răcitorul de gaz tip Giprokoks, este un scruber format dintr-un cilindru de tablă de oţel nituit, cu un diametru pînă la 4 mm şi o înălţime de 35,5 m; înălţimea pentru partea de răcire a gazului este de circa 27 m, iar partea inferioară, pentru apă, de circa 8,5 m. În partea de gaz se află 12 etaje de umplutură, din şipci de lemn a zece rînduri fiecare, cu o suprafaţă totală de 2 850 m². Spaţiile dintre şipci sînt ceva mai mari ca la scruberele de la răcirea primară, spre a împiedica blocarea cu naftalină.

Naftalina colectată în partea inferioară poate fi evacuată prin încălzire cu abur sau spălare cu gudron cald.

Apa de răcire, după decantarea de naftalină şi avînd temperatura de circa 45°C, trece la un turn de răcire şi este readusă în circuit cu o temperatură de circa 20 — 25°C.

2. *Decantoarele de naftalină.* Decantoarele de naftalină pot fi periodice şi alcătuite din rezervoare paralelipipedice prevăzute cu compartimente, pentru a primi apa naftalinoasă, un separator de naftalină şi un compartiment pentru apa denaftalinizată. Ele sînt prevăzute cu racloare pentru naftalină.

Pentru a uşura separarea naftalinei, viteza de trecere a apei în decantor trebuie să fie mică (0,01 m/s).

Capacitatea decantorului se determină prin timpul de şedere a apei în el, şi anume cel puţin 30 min.

Curăţirea periodică a naftalinei din decantor este o operaţie greoaie. De aceea, s-au construit decantoare cu îndepărtarea continuă a naftalinei.

Cum se vede în fig. 133, decantorul de naftalină cu acţiune continuă primeşte apa naftalinoasă printr-un tub şi un pahar de distribuire. Naftalina, care

Scanned with OKEN Scanner

se ridică la suprafață, este reținută de un inel, care o împiedică să ajungă la pereții decantorului. Un dispozitiv de colectare, care se mișcă circular, adună

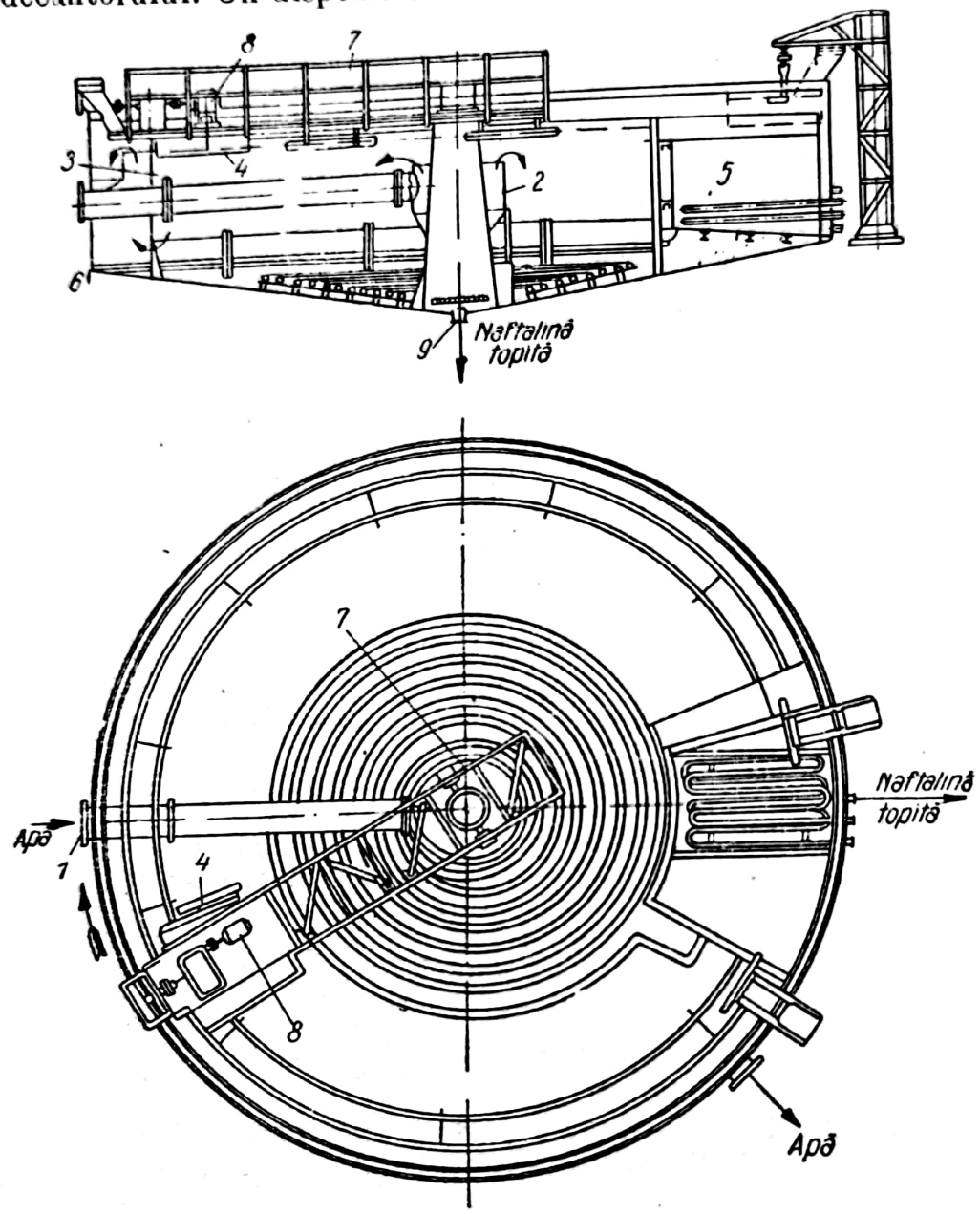


Fig. 133. Decantor de naftalină, sistem continuu:
1 — tub de introducere a apei cu naftalină; *2* — pahar de distribuire; *3* — inel; *4* — dispozitiv de colectare; *5* — colector încălzit cu abur; *6* — scurgere pentru apă; *7* — grindă; *8* — electromotor.

naftalina și o aruncă într-un colector special, încălzit cu serpentină de abur. Naftalina topită aici este pompată în afara decantorului pentru prelucrare. Apa se scurge pe sub inel spre pereții decantorului, de aici într-un jgheab și apoi într-un compartiment de apă limpezită, și, în cele din urmă, la un turn de răcire. Un electromotor acționează dispozitivul de colectare. O grindă servește la susținerea colectorului.

Curățirea decantorului cu funcționare continuă se face la 3—4 luni. Un asemenea decantor are circa 12 m diametru și un volum util de circa 250 m³.

3. *Scruberele de debenzolare a gazului.* Scruberele de debenzolare cu ulei, a gazului de cocserie, sînt astfel așezate încît gazul răcit, de la răcitoare, să treacă succesiv prin fiecare scruber de debenzolare. Fiecare scruber este legat de un rezervor, cu care comunică printr-o închidere hidraulică, astfel încît să se poată deconecta, în orice moment, scruberul care ar trebui scos din circuit.

În uzinele moderne se instalează cîte trei scrubere la fiecare două baterii de cuptoare. Construcția scruberelor este analogă acelora de la răcire, la scruberele cu șipci.

Pentru a micșora dimensiunile scruberelor, care ajung la 20—30 m înălțime, s-au construit și alte tipuri de scrubere, la care s-a împărțit spațiul într-o serie de compartimente etajate (fig. 134), prevăzute fiecare cu grătare în stup, oferind o mare suprafață de contact (250 m^2/m^3 grătare, față de 125 m^2/m^3 grătare obișnuite de lemn), și cu pompe de recirculație la fiecare etaj. Scruberul în trepte este un tip de scruber împărtit

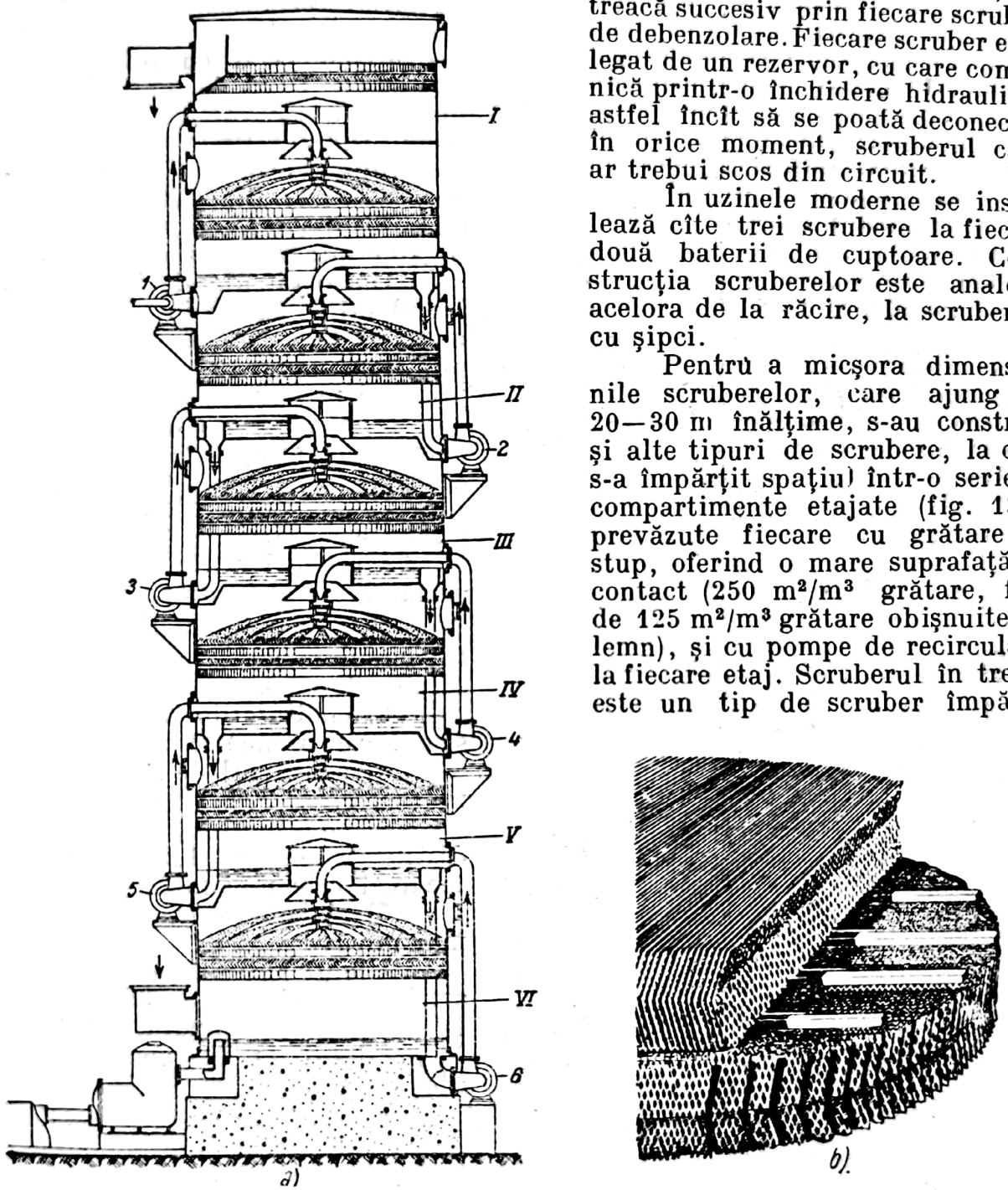


Fig. 134. Scruber cu umplutură în stup:
a — secțiune prin scruber; *b* — umplutură în stup; *1, 2, 3, 4, 5, 6* — pompe de recirculație; *I, II, III, IV, V, VI* — compartimente etajate.

în compartimente suprapuse, fiecare compartiment lucrînd independent și prevăzut cu umplutură în stup (fig. 134 *b*).

Între scruberele moderne se menționează scruberele centrifuge.

Scanned with OKEN Scanner

Scruberul centrifug (fig. 135) este format dintr-un cilindru vertical, din tablă de oţel, împărţit în mai multe camere suprapuse. Un arbore de oţel, care trece prin centrul scruberului, se mişcă jos pe un suport şi sus într-un lagăr cu bile. Arborele este acţionat de un electromotor, iar mişcarea se transmite printr-un angrenaj. Pe el se află pîlnii construite din conuri de oţel, introduse una într-alta, lăsînd între ele un mic spaţiu, ale căror capete se află într-o baie de ulei.

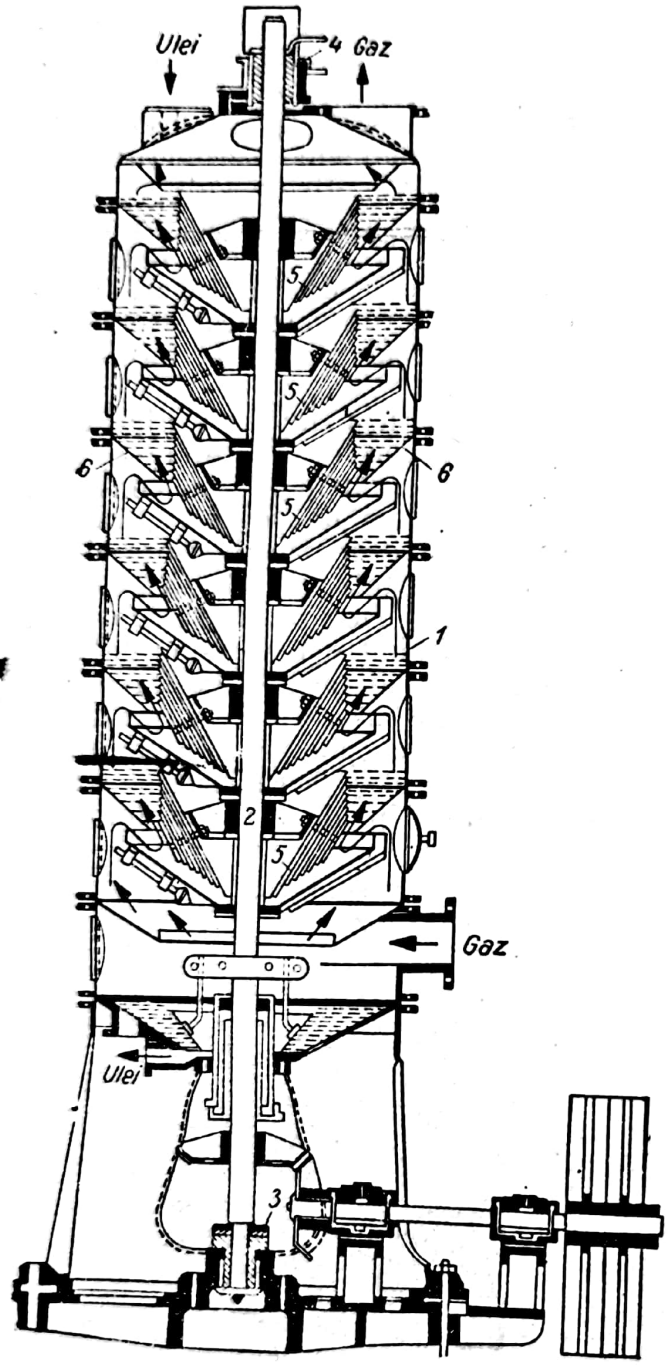


Fig. 135. Scruber centrifug:
1 — cilindru din tablă de oţel; *2* — arbore; *3* — suportul arborelui; *4* — lagăr cu bile; *5* — pîlnie; *6* — spaţiul între pîlnii, pentru circulaţie.

Gazul circulă de jos în sus, iar uleiul de sus în jos. Din cauza mişcării de rotire a arborelui şi pîlniilor, uleiul se strecoară prin pîlnii şi se pulverizează la ieşirea din ele, oferind o mare suprafaţă de contact, şi apoi se scurge prin despărţituri.

Unele scrubere au 6—9 asemenea camere.

Scruberul centrifug prezintă următoarele avantaje:

1) cere o investiţie de capital cu circa 60% mai mic decît scruberele cu umplutură de şipci;

2) cheltuielile de exploatare se reduc de asemenea cu circa 60%;

3) consumul de ulei este mai mic cu circa 30%;

4) consumul de abur pentru distilarea benzenului din uleiul încărcat este mai mic;

5) rezistenţa în scruber este mai mică.

Uleiul absorbant vine de la scrubere cu circa 2,5—3% benzen, la coloana de evaporare, trecînd în prealabil la un încălzitor de ulei (fig. 136).

4. *Condensatorul-răcitor*. Condensatorul-răcitor are rolul de a condensa vaporii de benzen şi de apă care vin de la precondensator şi de a încălzi uleiul încărcat cu benzen care circulă în contracurent în drum spre coloană. El este alcătuit din trei-patru corpuri tubulare orizontale, suprapuse, prin care trece lichidul de răcire, uleiul încărcat cu benzen (fig. 137). Vaporii de benzen şi de apă vin prin racordul de sus cu circa 87—95°C, trec printre tuburi, de sus în jos, condensîndu-se şi ies cu

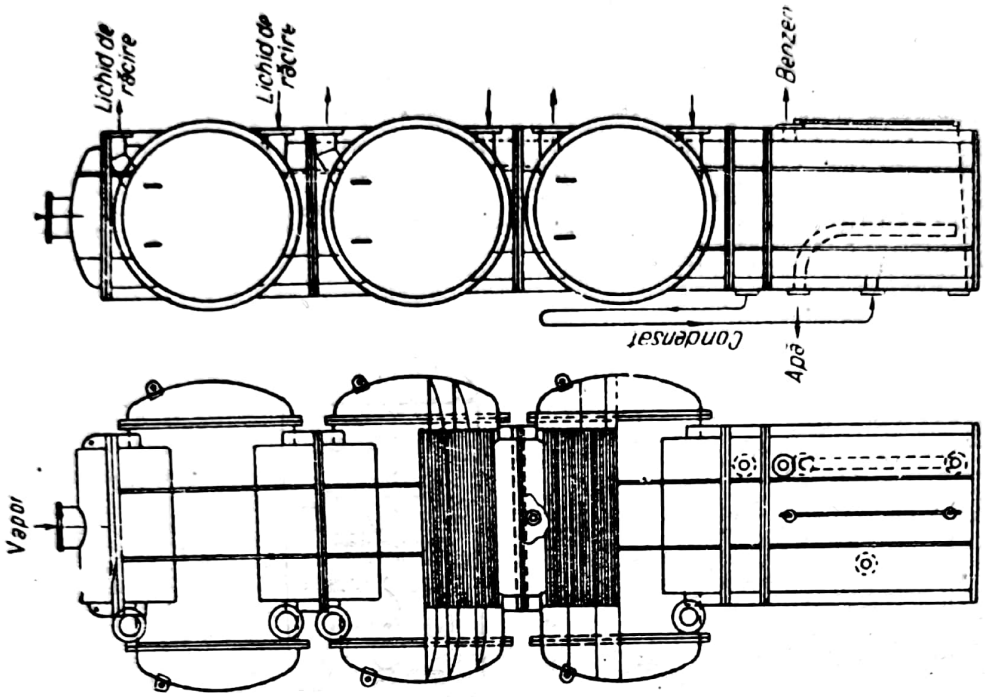


Fig. 137. Condensator-răcitor.

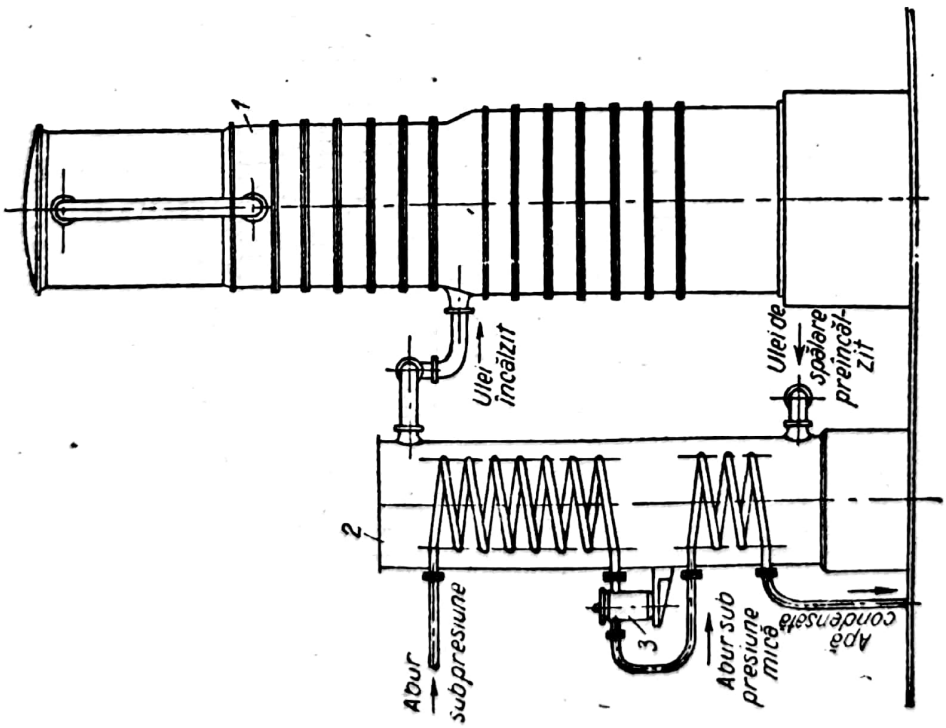


Fig. 136. Încălzitor de ulei atașat la coloană:
1 — coloană de rectificare; *2* — încălzitor; *3* — vas de condensare.

circa 30°C. De obicei, răcirea în corpurile de sus se face cu ulei încărcat cu benzen; în corpurile de jos se desăvîrşeşte răcirea cu apă.

5. *Precondensatorul-deflegmator*. Are rolul să separe uleiul şi fracţiunile grele din vaporii de apă şi benzen, care vin de la coloană, prin condensarea lor şi retrimiterea în coloană; vaporii de benzen trebuie să rămînă însă în această stare pentru a trece la condensatorul-răcitor, unde se face condensarea lor. Această răcire parţială a vaporilor de benzen şi de apă se face în contracurent cu uleiul încărcat cu benzen care vine din condensatorul-răcitor şi se duce spre coloană. Vaporii de apă şi benzen circulă intertubular, iar uleiul încărcat cu benzen, intratubular.

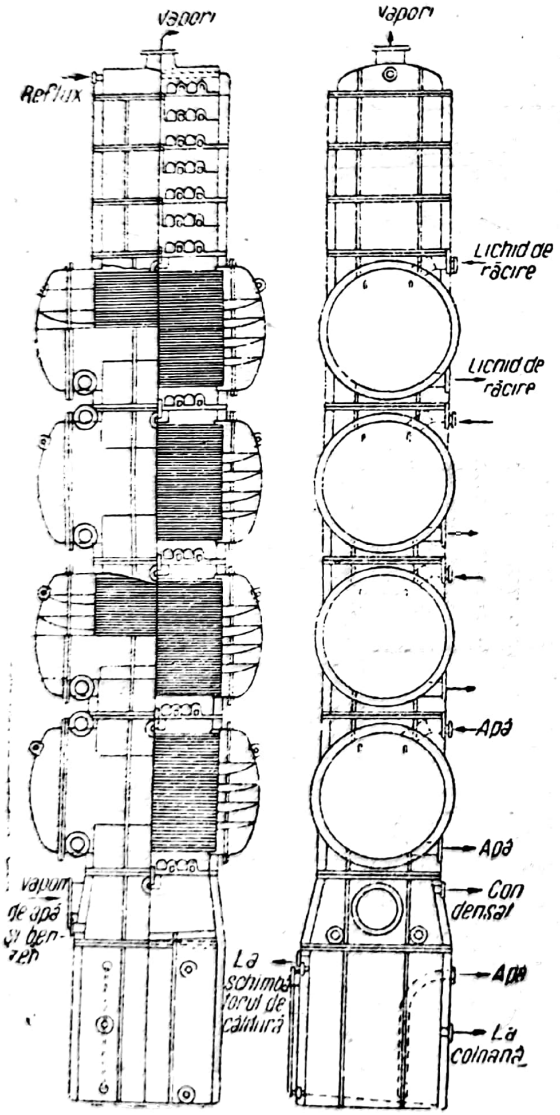


Fig. 138. Precondensator-deflegmator.

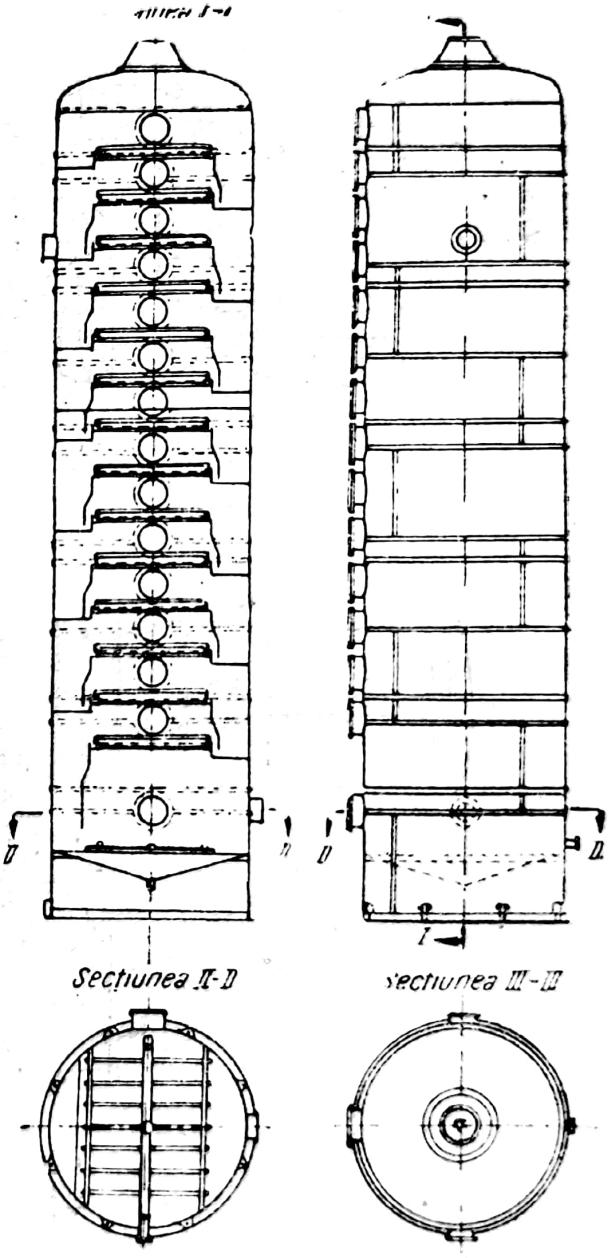


Fig. 139. Schema unei coloane de evaporare pentru extracţia integrală a benzenului brut.

Se poate lucra în vederea obţinerii fie a unei singure fracţiuni de benzen, fie a două fracţiuni; deci, la partea superioară, precondensatorul este prevăzut şi cu o coloană cu talere, sub care sînt cîteva corpuri orizontale suprapuse, legate între ele cu cîte o legătură cilindrincă verticală cu talere (fig. 138).

Vaporii de benzen şi de apă venind din coloană intră pe la partea inferioară a precondensatorului, cu temperatura de 110—120°C, urcă din corp în corp, suferind o rectificare, şi ies pe la partea superioară a coloanei de sus cu circa 87°C. Pentru o bună deflegmare, răcirea se face cu ulei încărcat cu benzen numai în corpurile de sus, iar în corpul de jos răcirea se desăvîrşeşte cu apă. Lichidele de răcire circulă printr-o serpentină aflată în fiecare corp, de sus în jos, iar vaporii printre tuburi, de jos în sus. Între precondensatorul-deflegmator şi condensatorul-răcitor se asigură un reflux de la condensator-răcitor la deflegmator, iar între deflegmator şi coloană, un reflux cu fracţiuni grele insuficient debenzolate.

6. *Coloana de evaporare.* Uleiul încărcat trece din deflegmator în coloanele de evaporare rectificatoare. Fig. 139 şi 140 reprezintă asemenea coloane de evaporare: prima, pentru fabricarea benzenului brut integral,

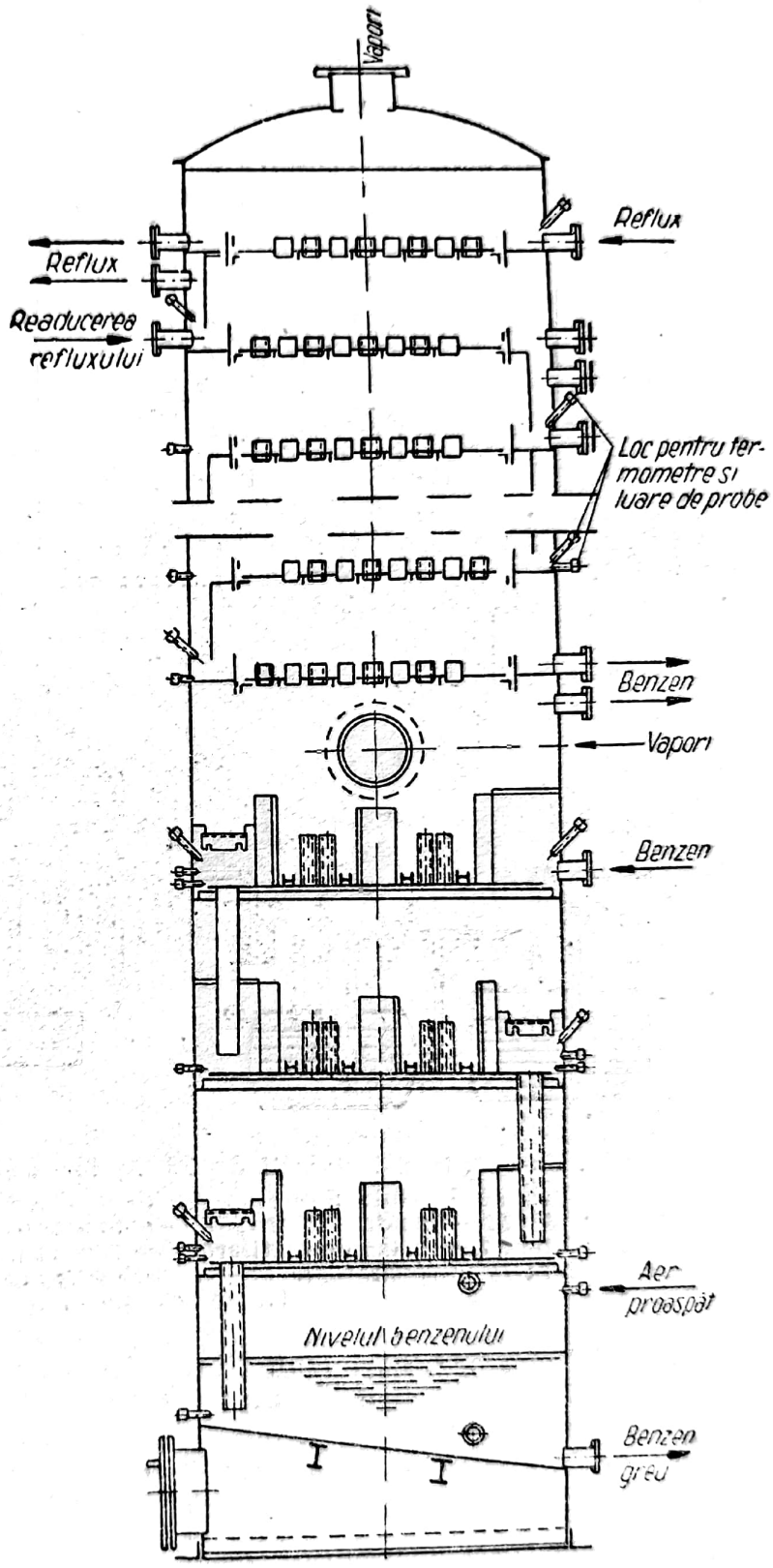


Fig. 140. Schema unei coloane de evaporare pentru extracţia a două fracţiuni de benzen prin rectificarea accentuată a benzenului brut.

a doua, pentru fabricarea a două fracţiuni de benzen brut; aceasta din urmă este construită astfel, încît să facă o rectificare accentuată a benzenului brut, separînd astfel două fracţiuni: una uşoară şi una grea.

b) Debenzolarea gazului de cocserie prin adsorbţie cu cărbune activ

În instalaţiile de debenzolare a gazului cu cărbune activ (fig. 141), gazul trece de jos în sus într-unul sau mai multe adsorbitoare umplute cu cărbune

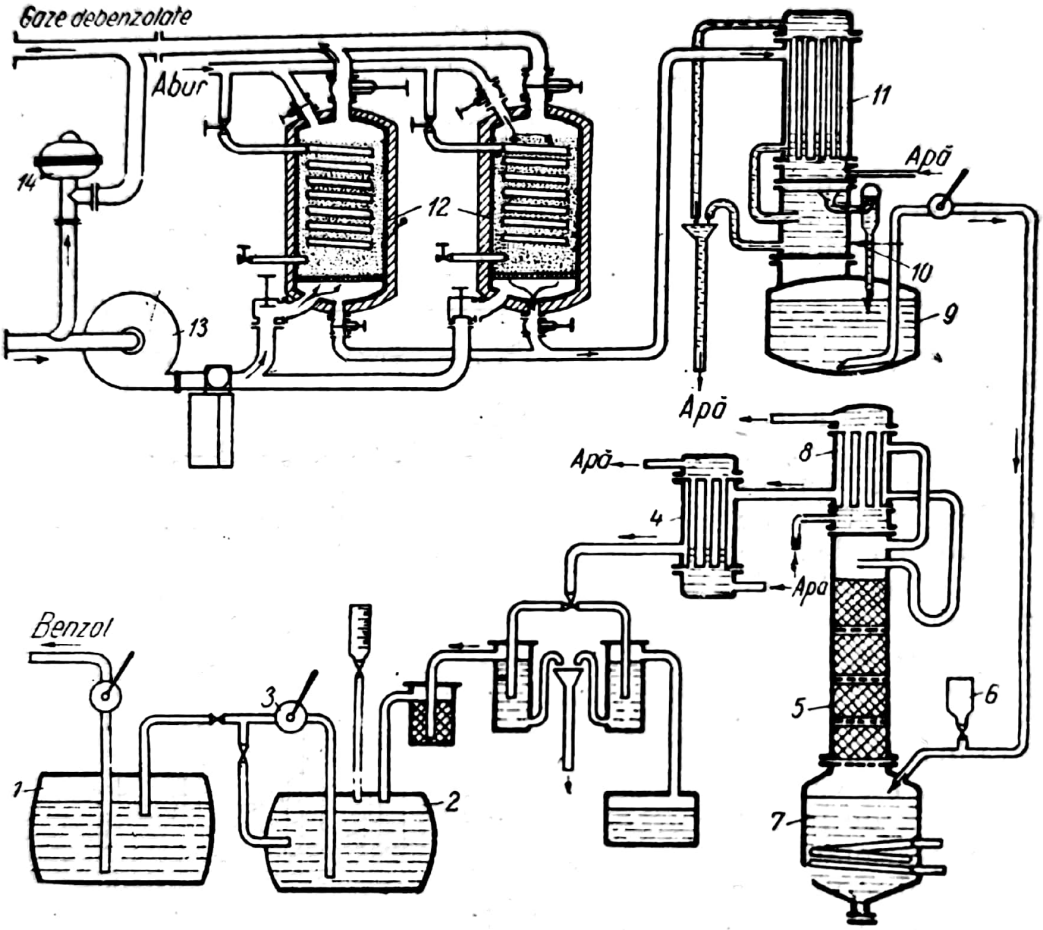


Fig. 141. Schema unei instalaţii de debenzolare a gazului cu cărbune activ: *1* — rezervor de benzol; *2* — rezervor de amestecare; *3* — pompă pentru amestec; *4*, *11* — condensatoare; *5* — coloană de rectificare; *6* — dozator de catalizator; *7* — blază de distilare; *8* — răcitor pentru reflux; *9* — rezervor intermediar; *10* — separator; *12* — adsorbitor; *13* — ventilator; *14* — ventil de siguranţă.

activ. După cîteva ore, cărbunele fiind saturat cu benzen — ceea ce se cunoaşte la flacăra martor ce se obţine la un bec legat în derivaţie (flacăra devine luminoasă atunci cînd apare benzen în gaz) — gazul este trimis în alte adsorbitoare, iar în cele saturate se trimite abur la 125°C, care apoi se condensează; condensatul se trimite la un decantor, unde se separă benzenul de apă; benzenul trece printr-un preaplin în rezervorul colector de benzen.

După evacuarea benzenului, cărbunele este uscat, răcit şi repus în circuit. Ciclul operaţiilor—adsorbţie, desorbţie, uscare şi răcire — este de aproximativ 2 ore.

Scanned with OKEN Scanner

Consumul de cărbune activ poate fi redus de la 5—7% la numai 2% din greutatea benzenului, dacă gazul este în prealabil epurat. Consumul de abur este de 3,5—4,5 kg abur/kg benzen brut. Consumul de energie variază între 0,5 și 0,1 kWh/kg benzen brut.

c) Debenzolarea prin răcirea gazului la temperaturi joase

În instalații de debenzolare prin răcire la temperaturi scăzute (fig. 142), gazele comprimate în două compresoare trec prin tuburile unui refrigerent,

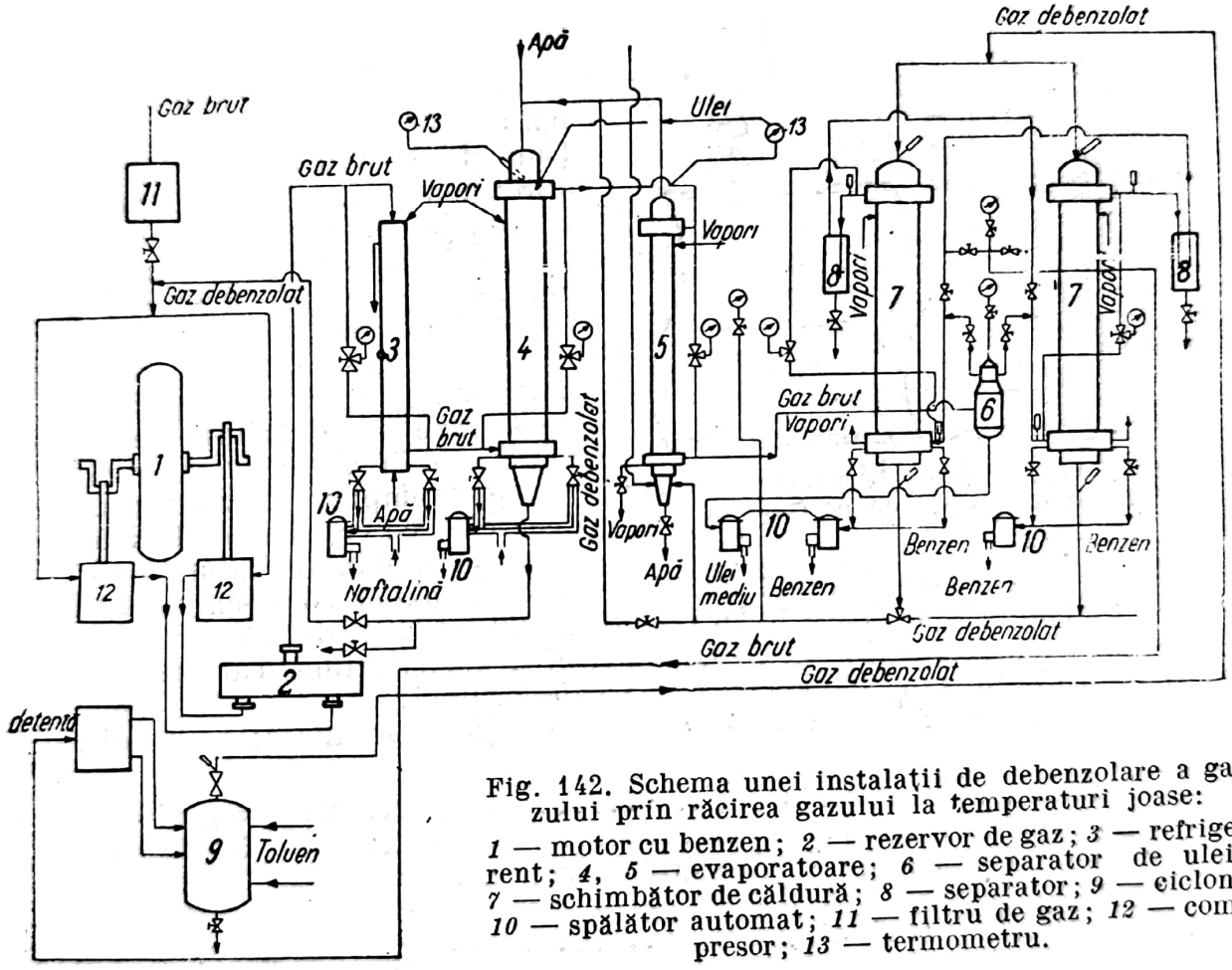


Fig. 142. Schema unei instalații de debenzolare a gazului prin răcirea gazului la temperaturi joase:
1 — motor cu benzen; *2* — rezervor de gaz; *3* — refrigerent; *4*, *5* — evaporatoare; *6* — separator de ulei; *7* — schimbător de căldură; *8* — separator; *9* — ciclon; *10* — spălător automat; *11* — filtru de gaz; *12* — compresor; *13* — termometru.

în contracurent cu apa, ceea ce produce condensarea vaporilor de apă, a gudronului și a unei părți din naftalină.

Restul de naftalină se reține în evaporator, împrejurul țevilor. Tot aici, în jurul țevilor, se separă uleiurile cu puncte de fierbere ridicate; ele se scurg în rezervor. Benzenul brut se condensează și se solidifică împrejurul tuburilor într-unul din schimbătoarele de căldură dispuse în serie și funcționînd alternativ: unul în reîncălzire, celălalt în răcire.

Topirea și răcirea se efectuează la fiecare două ore cu ajutorul a șase vane.

Gazul iese din schimbătoare cu o temperatură de —40°C și intră în vasul de detentă, de unde iese apoi cu —80°C. El trece într-un ciclon unde pierde restul de benzen, care se depune ca un precipitat de fulgi și cedează frigoriile sale țevilor unuia din schimbători. De aici încolo gazul iese uscat,

Scanned with OKEN Scanner

debenzolat şi denaftalinizat. Circuitul gazelor destinse se termină prin trecere în ţevile evaporatoarelor, unde li se mai injectează apă pulverizată, care provoacă o cădere de temperatură de 25°C.

ÎNDEPĂRTAREA NAFTALINEI DIN GAZ

Gazul brut, la ieşirea din camerele de cocsificare, conţine 5—15 g naftalină/m³. Din aceasta, cea mai mare parte este reţinută de gudron (care poate conţine 4,5—7,5% naftalină). Restul de naftalină rămasă în gaz după răcire primară, 1,8—2,8 g/m³, este îndepărtată în cursul diferitelor procese. Astfel, prin răcirea gazului înainte de staţia de debenzolare, conţinutul de naftalină se reduce la aproximativ 0,9 g/m³, iar prin debenzolare, la aproximativ 0,10—0,15 m³, dacă debenzolarea s-a făcut cu motorină, şi la 0,40 — 0,50 g/m³ după debenzolare cu ulei de gudron.

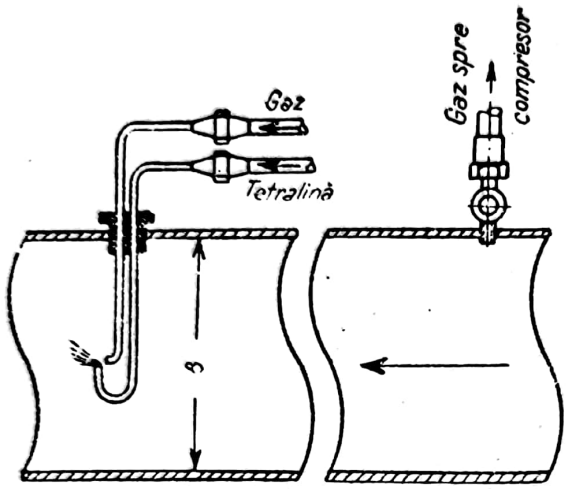


Fig. 143. Aparat portativ pentru îndepărtarea naftalinei de pe conducte.

Nici acest conţinut rezidual de naftalină în gaz nu este admisibil dacă gazul este trimis la distanţă mare sau în conducte cu ramificaţii — de exemplu, reţeaua urbană — deoarece, cu vremea, naftalina se depune pe conducte, înfundîndu-le.

Într-adevăr, considerînd de exemplu că o uzină cocso-chimică produce pe oră 30 000 m³ gaz, care la 30°C conţine 0,9 g vapori de naftalină pe metrul cub, prin răcirea gazului la 20°C, cantitatea de naftalină, care se va depune, va fi de 15 kg/h sau 360 kg/zi sau 8 640 kg/lună.

Normele tehnice prevăd, următorul conţinut în naftalină admisibil al gazului:

a) pentru uzinele metalurgice ..... max. 25—35 g/100 m³ gaz
b) în reţeaua urbană ..... max. 5 g/100 m³ gaz
c) pentru transport la distanţă şi sub presiune la cîteva atmosfere ..... $\frac{5}{P}$ g/100 m³ gaz,

în care P este presiunea gazului, în atmosfere, la capătul de intrare al reţelei.

Pentru îndepărtarea naftalinei din gaz se folosesc uleiuri de spălare, ca de exemplu ulei de antracen care să conţină şi cîteva procente de benzen. Consumul uleiului se ridică la 3—10 kg ulei de spălat la 1 000 m³ gaz (el este cu atît mai redus, cu cît gazul vine cu o temperatură mai scăzută). Se îndepărtează astfel circa 40% din naftalina conţinută în gaz, dacă uleiul este proaspăt.

Foarte practică s-a dovedit utilizarea tetralinei. Acest produs pulverizat prin duze, pe conducte, dizolvă naftalina, împiedicînd astfel depunerile. Evacuarea tetralinei se face în diverse puncte pe conductele ce îndreaptă gazul spre rezervorul de gaz. S-a ajuns, în modul acesta, să se scadă conţinutul de naftalină la 0,010—0,015 g/m³ gaz.

Scanned with OKEN Scanner

Spălarea gazului se poate face și prin irigare cu dizolvant în contracurent, în scrubere. Astfel, în U.R.S.S., spălarea gazului se face în contracurent cu motorină, la circa 15—20°C, în două scrubere. Motorina folosită este de obicei mai ușoară ca aceea de la spălarea benzenului.

S-ar mai putea îndepărta naftalina și prin răcirea gazului la —5°C.

Pentru cazurile accidentale, de blocare a conductelor din pricina naftalinei depuse, se folosesc aparate portative pentru a fi utilizate la locul respectiv. Un asemenea aparat (fig. 143) are un rezervor pentru dizolvant, unul cu gaz comprimat și un motor de benzină cu compresor. În conductă se fac două găuri; prin una din ele se introduce gaz în compresor, iar prin cealaltă se montează un pulverizator, din două tuburi: pentru dizolvant și pentru gaz comprimat de la compresor.

ÎNDEPĂRTAREA CIANULUI DIN GAZ

Conținutul în cian în gaz, după degudronare, se ridică la circa 100—400 g/100 m³. O parte din acidul cianhidric (30—40%) trece în apele amoniacale slabe sub formă de cianură și rodanură de amoniu.

Cum gazul destinat uzului casnic nu trebuie să conțină mai mult de 5 g/100 m³ gaz, este necesară eliminarea acidului cianhidric pînă la această limită. În general, îndepărtarea acidului cianhidric și a cianului se face pe cale uscată, concomitent cu a hidrogenului sulfurat. Ea se mai poate efectua și prin spălarea gazului cu o soluție de sulfat feros, la temperatura de 30—35°C, într-un scruber cu umplutură de lemn. Decianurarea prin spălare cu soluție de sulfat feros se aplică, după degudronarea și denaftalinizarea gazului, dar înainte de dezamoniacare și de desulfurare. Se obține un nămol cianic care conține o sare dublă de forma $(NH_4)_2Fe[Fe(CN)_6]$, care poate fi trecută fie în albastru de Berlin, fie în ferocianură de potasiu.

Se mai poate utiliza, ca lichid de spălare, polisulfura de amoniu $(NH_4)_2S_n$; se formează acidul rodanic care, cu amoniacul din gaz, dă rodanura de amoniu:

$$(NH_4)_2\,S_n + NH_3 + HCN = (NH_4)_2\,S_{n-1} + NH_4\,CNS.$$

Rodanura de amoniu servește ca materie primă la fabricarea tioureei; dar extracția acidului cianhidric sub formă de rodanură cere aparatură complicată, fabricată din oțeluri speciale (din cauza marei corosivități a materialelor).

DESULFURAREA GAZELOR

Sulful existent în cărbuni, în diverși componenți, se distribuie în produsele de cocsificare, în următoarele procente:

În cocs	În gaz	În gudron	În apa amoniacală slabă
45—67%	21—50%	1,1—5%	0,8—8%

Dintre compușii cu sulf din gaz predomină hidrogenul sulfurat (94—97%); restul este format din mici cantități de sulfură de carbon, cum și mercaptani, tioeteri și compuși aromatici cu sulf, tiofen etc.

Scanned with OKEN Scanner

Cum prezența hidrogenului sulfurat în gaz produce atacarea conductelor, și la ardere produce bioxid de sulf, el trebuie îndepărtat mai ales din gazul pentru consumul casnic. Normele impun un maximum de 0,2 g H_2S/100 m^3 gaz.

Cantitatea de hidrogen sulfurat aflată în gaze depinde de conținutul în sulf al cărbunilor supuși prelucrării: în general, această cantitate este de 5—12 g H_2S/m^3 gaz; la cărbunii foarte sulfuroși uneori poate ajunge și la 40 g/m^3.

Prin spălarea gazului în răcitoarele directe se extrage și o anumită cantitate de hidrogen sulfurat. Astfel, în scruberele de răcire primară, directă, cu apă amoniacală, ca și la răcirea finală, directă, se reține în apele de spălare circa 2—6 g/m^3 din hidrogenul sulfurat din gaze.

În uzinele de cocs, problema componenților cu sulf din gaze este mai puțin gravă și o îndepărtare a lor, fiind legată de cheltuieli de investiții, este de multe ori neglijată total sau pentru o parte din gazul produs. Totuși, în cuptoarele Martin trebuie să se utilizeze un gaz desulfurat la 1—2 g/m^3; deci și în acest caz gazul trebuie desulfurat, chiar dacă nu pînă la limita impusă pentru consumul casnic.

Unele uzine leagă operația de epurare desulfurantă a gazului de o recuperare a sulfului. Această recuperare este dependentă de rentabilitate; sulful este un material foarte ieftin, iar recuperarea cere prelucrarea de cantități uriașe de gaze — circa 150 000 m^3 pentru o tonă de sulf — și deci investiții ridicate, întrucît este necesară o aparatură de dimensiuni mari.

Recuperarea de sulf este importantă, din punct de vedere economic, la cărbuni foarte sulfuroși, prin cantitatea mare de sulf rezultată din procesul de epurare. Astfel, dacă se consideră un conținut mediu de 20 g H_2S/m^3 gaz — cazul uzinelor din Donbas — și o cocsificare de 5 000 t cărbune în 24 ore, cu un randament de gaz de 320 m^3/t cărbune uscat, cantitatea de sulf recuperată va fi de:

$$\frac{320 \cdot 5\,000 \cdot 20 \cdot 32}{1\,000 \cdot 1\,000 \cdot 34} = 30 \text{ t sulf/24 h}$$

adică echivalentul a 90 t acid sulfuric (Belov).

Dacă se ține seama că necesarul de acid sulfuric, pentru fabricarea de sulfat de amoniu, în uzina cocso-chimică corespunzătoare este de circa 50 t/zi, rezultă că sulful din gaz poate acoperi acest necesar.

Pentru uzina de gaz, însă, desulfurarea este obligatorie.

Procedeele de desulfurare care au găsit cea mai largă aplicație tehnică sînt:

— pe cale uscată: desulfurarea cu hidroxid de fier și aceea cu cărbune activ;

— pe cale umedă: arseno-alcalină, etanol-aminică și aceea cu carbonat de potasiu sau sodiu cu vid sau sub presiune.

Procedeele de desulfurare uscată se aplică acolo unde se cere un mare grad de puritate al gazului desulfurat — ele merg pînă la un conținut rezidual 0,02 g H_2S/100 m^3 gaz — iar ca produs de extracție se obține sulf; se aplică gazelor cu conținut mic de hidrogen sulfurat.

Procedeele de desulfurare umedă, în general, nu pot desulfura pînă la gradul de puritate al celor uscate, afară de cel etanol-aminic sau cu sodă sub presiune, dar sînt recomandabile pentru desulfurarea gazelor cu conținut mare de hidrogen sulfurat.

Procedeul arseno-alcalin cere instalații mai mari, dar produce sulf; celelalte procedee fiind procese de absorbție-desorbție, produc hidrogen

Scanned with OKEN Scanner

sulfurat, care trebuie prelucrat mai departe în acid sulfuric, dar nu consumă reactivi (au numai pierderi la manipulare).

Desulfurarea se poate face, după necesitate, și în două faze: desulfurarea umedă, urmată de desulfurarea uscată.

a) Desulfurarea uscată

α) **Desulfurare cu oxizi de fier.** În procedeele mai vechi se folosesc pentru desulfurarea gazelor mase absorbante preparate din sulfat feros, var, argilă și apă, supuse apoi acțiunii oxidante a aerului. Se propuseseră și mase de purificare din lapte de var, care s-au dovedit destul de bune. Adeseori, în loc de sulfat feros se folosesc oxizi de fier naturali. Absorbția hidrogenului sulfurat are loc după reacțiile următoare:

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 6H_2O,$$

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S = 2FeS + S + 6H_2O.$$

În prezența amoniacului se produce întîi reducerea hidroxidului, cu separare de sulf, și se formează sulfură.

Absorbția este exotermă. Ținînd seama că se dezvoltă 222 kcal/m³ H_2S (=1 520 g), înseamnă că la un conținut de 1% H_2S în gaz, ar reveni circa 2 kcal/m³ gaz, cantitate de căldură ce poate fi considerată neglijabilă.

După saturarea capacității de epurare a hidroxidului de fier, adică după trecerea hidroxidului de fier în sulfuri de fier, materialul uzat, de culoare neagră, este înlocuit cu material de epurare proaspăt sau regenerat.

Regenerarea materialului uzat se face prin împrăștierea sa pe o suprafață mare, la aer, și lopătare; sulfurile de fier se oxidează și trec în hidroxid de fier și sulf:

$$2FeS + O_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)_2 + 2S,$$

$$2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2Fe(OH)_3$$

$$Fe_2S_3 + \frac{3}{2}O_2 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3S$$

Reacția de regenerare este puternic exotermă și anume, pentru regenerarea sulfurii de fier rezultată din 1 m³ H_2S se degajă 2 160 kcal, ceea ce echivalează cu 21,6 kcal/m³ gaz de epurat, dacă în conținutul său ar avea 1% H_2S. Regenerarea cu degajare atît de mare de căldură poate duce pînă la aprinderea masei, ceea ce impune multă atenție, mai ales dacă regenerarea se face chiar în cutiile epuratoare. Regenerarea aceasta, care teoretic s-ar putea repeta mereu, din punct de vedere practic este limitată atunci cînd masa epuratoare se îmbogățește pînă la circa 50—60% sulf (mai ales că au loc și depuneri continue de naftalină și gudroane).

În procedeele moderne, drept mase epuratoare se folosesc fie hidroxizi de fier naturali — limonite — cu conținut de circa 50—75% oxid de fier,

Scanned with OKEN Scanner

fie oxizi rezultaţi din alte industrii, de exemplu nămolul roşu de la fabricarea aluminiului, sau chiar prin oxidarea deşeurilor de fier; la unele mase epuratoare se adaugă alcalii. Masa este afînată prin adaos de rumeguş de lemn — 1 volum rumeguş la 1 volum limonită, gros măcinată — pentru a

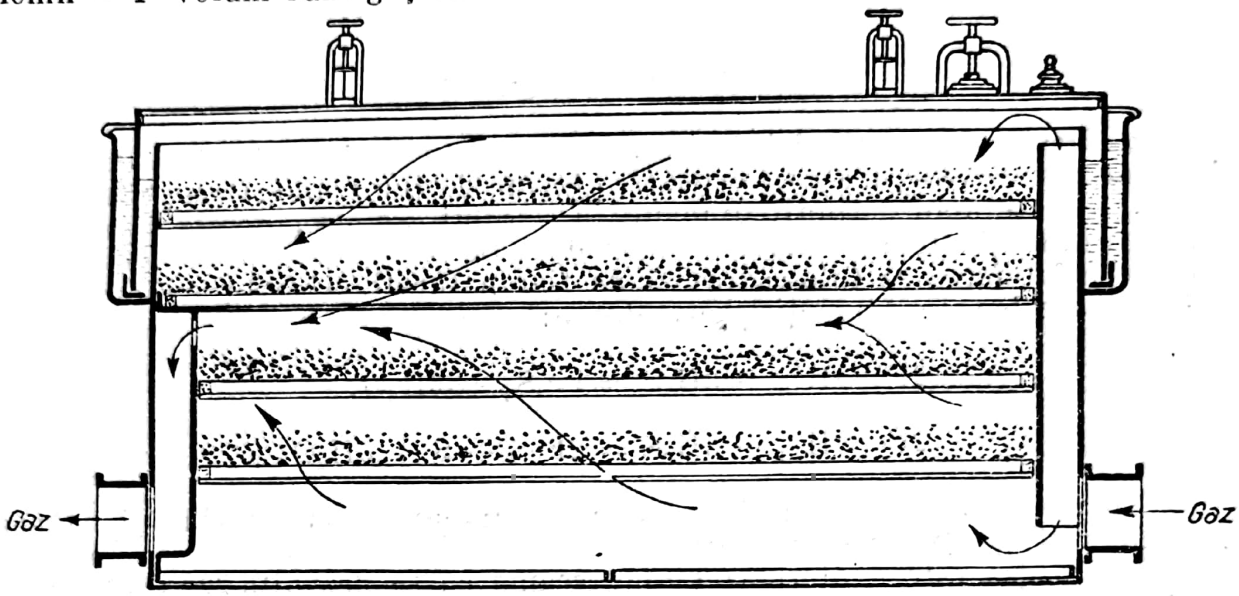


Fig. 144. Cutie epuratoare de sulf.

i se mări suprafaţa de contact; ea este mai activă dacă are şi un conţinut de 10—30% umiditate.

Dacă nu s-a făcut în prealabil o epurare a acidului cianhidric, masa epuratoare acţionează şi asupra acestei substanţe, după reacţiile:

$$Fe(OH)_2 + 2HCN = Fe(CN)_2 + 2H_2O,$$

$$FeS + 2HCN = Fe(CN)_2 + H_2S,$$

care sînt favorizate de prezenţa amoniacului.

La regenerare, cianura de fier se oxidează, formînd albastrul de Berlin, după reacţia:

$$9Fe(CN)_2 + \frac{3}{2}O_2 + 3H_2O = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 2Fe(OH)_3,$$

astfel încît masa epuratoare, la epuizare şi regenerare, conţine şi circa 15% albastru de Berlin.

Prin epurare uscată se reduce total conţinutul de hidrogen sulfurat din gaz, şi pînă la 10% din totalul de acid cianhidric.

Pentru a reduce manevrarea acestei mase, s-a propus ca regenerarea să se facă direct, în cutiile epuratoare, prin adaos de aer în gazele de epurat (1,5—2% din volumul gazului). Practic, se aşază mai multe cutii, succesiv racordate; în timp ce o parte servesc pentru epurare, celelalte, scoase din circuit, sînt supuse regenerării, şi invers.

În sistemele cu cutie, instalaţia de epurare este formată din mai multe cutii paralelipipedice din fontă, beton armat sau oţel, de 1—9 m lungime şi lăţime şi 1—5 m înălţime, aşezate în serie (fig. 144). În cutie se află patru

polițe suprapuse, din grătare de lemn, fiecare polită purtînd un strat epurator de 120—400 mm grosime și oferind, în total, o suprafață de circa 100 m². Interiorul cutiei este vopsit cu lac de protecție. Capacul cutiei este prevăzut cu o închidere hidraulică; în jurul părții superioare a cutiei se află un șanț cu apă în care intră bordura capacului. În loc de închidere hidraulică, etanșei-

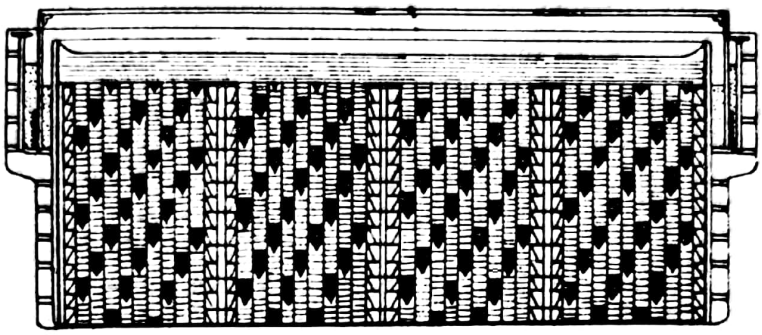


Fig. 145. Superepuratoare uscate.

tatea se mai poate asigura și cu garnitură de cauciuc. O ameliorare a capacității de epurare s-a realizat prin grătarele superepuratoare, în care masa este așezată pe bare cu trei muchii, pe toată înălțimea cutiei și în care gazul circulă orizontal prin straturile așezate vertical; suprafața de contact este astfel de aproximativ cinci ori mai mare (fig. 145). Cantitatea de masă epuratoare necesară revine la 1m ³ masă pentru 1 000 m³ gaz pe zi; 1 m³ din masă poate epura 4 000 — 5 000 m³ gaz, iar dacă se adaugă aer gazului, pînă la 100 000 m³.

Pentru a reduce suprafața de teren ocupată, cutiile pot fi suprapuse formînd turnuri.

Uneori, în loc de cutii se folosesc turnuri de epurare, în care se găsesc coșuri suprapuse și umplute cu masă epuratoare (fig. 146).

În ultimul timp s-au făcut și desulfurări uscate, tot cu oxid de fier, prin trimiterea gazului sub o presiune de 5 — 14 At, pentru a se mări capacitatea epuratoarelor solide, urmată de extracția sulfului cu un dizolvant.

Date pentru calculul cantităților de masă epuratoare și pentru instalațiile de desulfurare uscată. Volumul masei epuratoare se determină prin relația:

$$V = \frac{1\,673\sqrt{A}}{Bg}, \qquad (43)$$

în care: V este volumul masei epuratoare, în m³/1 000 m³ gaz/h;
A — conținutul de hidrogen sulfurat în gaz, în %;
B — conținutul de oxid feric activ în masa epuratoare proaspătă, în%;
g — greutatea volumetrică a masei epuratoare proaspătă (0,8 — 0,9 kg/m³).

Ca indici practici se pot considera:

a) la instalațiile cu cutii: circa 6 — 8 m³ limonită sau 3—4 m³ nămol roșu/1 000 m³ gaz, în 24 ore;

b) în instalațiile turnuri; circa 2 m³ nămol roșu/1 000 m³ gaz, în 24 ore.

Numărul și dimensiunile cutiilor se pot determina după volumul gazului trecut la epurare.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se lucrează cu patru cutii legate în serie, sînt necesare pentru fiecare cutie 3,5 m² secţiune transversală/1 000 m³ gaz, în 24 ore.

Secţiunea transversală se calculează prin relaţia:

$$S = \frac{V}{v}, \qquad (44)$$

în care: S este secţiunea transversală, în m²;

V — volumul gazului de purificat, în m³/s;

v — viteza gazului în cutii, în m/s.

Grătarele de lemn au 500—600 mm lăţime şi 1 000—1 500 mm lungime. Ele se construiesc din şipci, aşezate la 8 — 10 mm distanţă.

Normal, gazul trebuie să iasă complet desulfurat din cea de-a treia cutie. Pentru a stabili momentul cînd trebuie scoasă din circuit prima cutie, se încearcă gazul cu o hîrtie de filtru îmbibată cu soluţie de acetat de plumb; dacă în interval de un minut soluţia se înnegreşte, prima cutie trebuie scoasă din circuit şi se completează o cutie proaspătă, la sfîrşitul seriei.

β) **Epurarea cu recuperare de sulf, folosind cărbune activ.** Cărbunele activ poate reţine hidrogenul sulfurat din gaz şi să elibereze sulful, dacă se adaugă

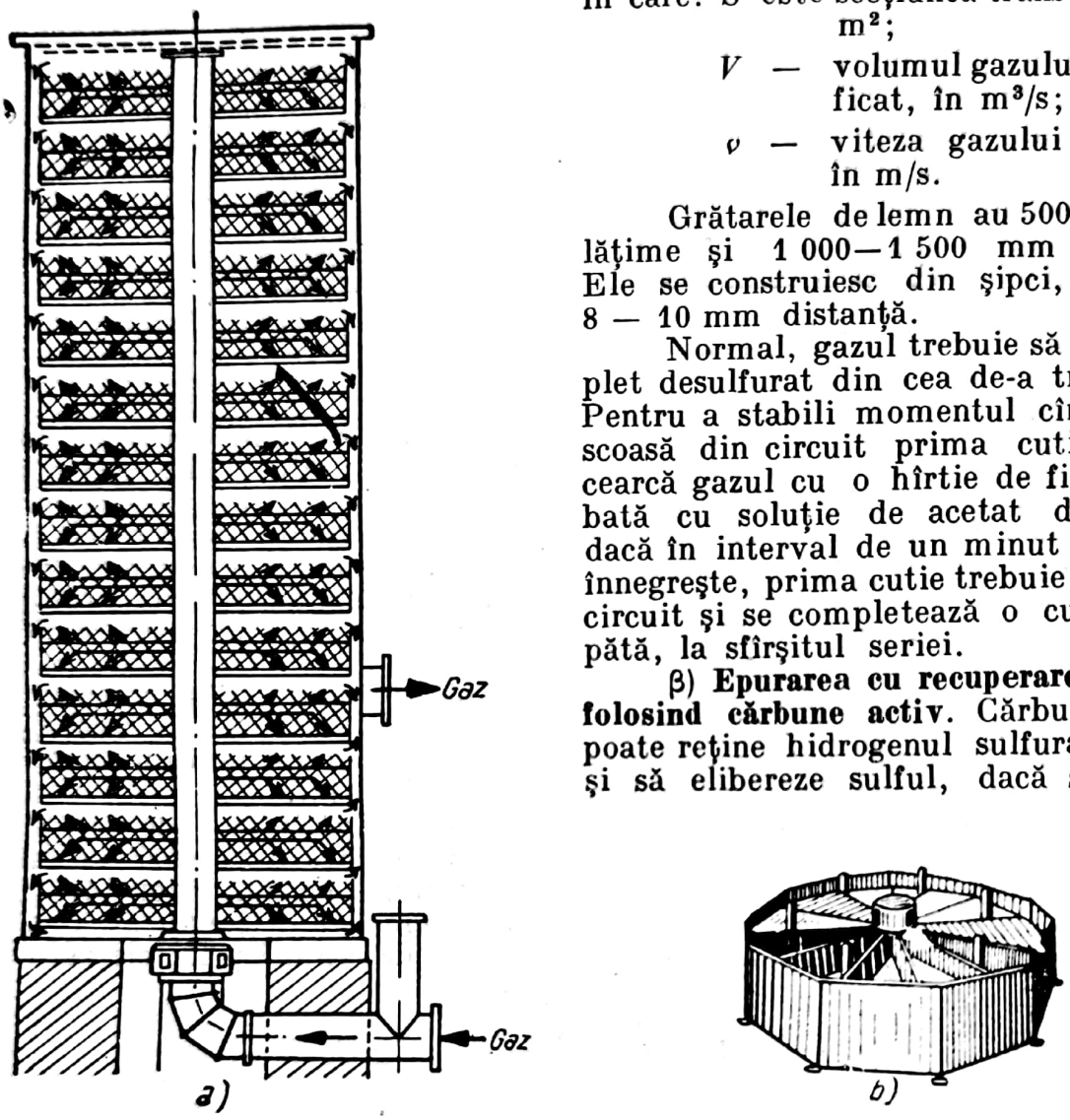


Fig. 146. Turn cu coşuri epuratoare de sulf:
a — secţiune prin turn; *b* — schema unui coş epurator.

gazului aer sau bioxid de sulf, în prezenţă de amoniac. În principiu, se adaugă gazului o cantitate suficientă de aer pentru oxidarea hidrogenului sulfurat, iar amestecul se trece prin cărbune activ, pe care se va depune sulf. Sulful depus este extras cu sulfură de carbon sau alt dizolvant al său; bune rezultate se obţin şi în extracţia sulfului cu sulfură de amoniu.

Instalaţia este alcătuită din filtre cu cărbune activ lucrînd în serie. După saturarea cu sulf, filtrele scoase din circuit sînt spălate cu soluţie de sulfură de amoniu, pentru extragerea sulfului; cărbunele se spală cu vapori de apă.

Scanned with OKEN Scanner

b) Desulfurarea umedă

Deși foarte eficientă pentru gazele mai puțin bogate în hidrogen sulfurat, epurarea pe cale uscată cere spații foarte mari; de aceea, s-a căutat să se introducă epurarea pe cale umedă, care, lucrînd în circuit închis, cere instalații și spații mai restrînse și face posibilă recuperarea de sulf cu regenerarea soluției epuratoare.

α) **Desulfurarea gazului și recuperarea de hidrogen sulfurat prin absorbție-desorbție în soluții alcaline, folosind vidul.** Fixarea hidrogenului sulfurat se face trecînd gazul prin soluții alcaline. După procedeul Seabord-Process se lucrează cu o soluție de carbonat de sodiu 1 — 3%, cu care se spală gazul într-un scruber; se îndepărtează astfel circa 85—95% din hidrogen sulfurat, cian și o parte din acid carbonic. Prin barbotare de aer, în soluția uzată, se degajă cea mai mare parte din hidrogenul sulfurat, cum și acidul carbonic reținut, și se regenerează astfel soluția epuratoare. Deci, este un procedeu de absorbție-desorbție. Pentru a se împiedica răspîndirea în aer a hidrogenului sulfurat, degajat la regenerare, se adaugă hidroxid de fier în soluția de carbonat de sodiu: la regenerarea cu aer se separă sulf elementar la suprafața lichidului.

În general, o asemenea instalație de spălare umedă, cu carbonat de sodiu, este formată din două turnuri paralele, pînă la 20 m înălțime, dintre care unul servește la spălarea gazului cu lichidul epurator și al doilea, pentru regenerarea lichidului prin barbotare cu aer; un ventilator pentru insuflarea aerului prin lichid, la regenerare, și altul pentru împingerea gazului, cum și rezervoare de depozitare completează instalația.

Regenerarea soluției se mai poate face la fierbere și prin utilizarea vidului, ceea ce împiedică formarea reacțiilor secundare — formare de rodanură și tiosulfat, din pricina oxigenului din aer — și mărește durata de activitate a soluției alcaline. De asemenea, gazul de desorbție ne mai fiind diluat cu aer, hidrogenul sulfurat poate fi folosit la fabricarea acidului sulfuric.

Metoda de desulfurare cu carbonat de sodiu și regenerarea soluției, dar folosind vidul și la fierbere, a devenit din ce în ce mai răspîndită. Schema de lucru este indicată în fig. 147.

Gazul, debenzolat sau nedebenzolat, intră într-un scruber, unde este spălat cu o soluție de carbonat de sodiu 3—5%, la temperatura de 30—35°C. Concomitent cu hidrogenul sulfurat este reținut aproape tot acidul cianhidric și o parte din bioxidul de carbon din gaz.

Soluția se scurge în rezervorul de soluție saturată, din care, cu o pompă, se trimite, prin intermediul schimbătorului de căldură, într-un regenerator. Regeneratorul este o coloană cu talere în care soluția se fierbe, la un vid de 600 mm col. mercur și la o temperatură de 63 — 65°C. Prin aceasta se realizează desorbția hidrogenului sulfurat, care pleacă concomitent cu vaporii de apă și acidul carbonic și cianhidric. Pentru fierbere, se introduce abur, la partea inferioară a coloanei. Vaporii formați sînt aspirați de pompa de vid; în drum spre pompă, vaporii trec prin aparate de răcire și condensare. Răcirea și condensarea se asigură prin schimb de căldură, într-un schimbător de căldură și un condensator, în contracurent cu lichidul care vine în regenerator. După condensator, unde are loc o răcire la 25 — 30°C și o condensare a vaporilor de apă, gazele necondensabile trec printr-o capcană, astfel încît pompa de vid furnizează un amestec uscat de gaze: hidrogen sulfurat, bioxid de carbon și acid cianhidric.

Scanned with OKEN Scanner

Din coloană se scurge soluţia regenerată, înapoi spre scruber, trecînd, cu o temperatură de 60 — 65°C, spre un rezervor, iar de aci, printr-un răcitor hidroaerian, din care, răcită la 30°C, revine la absorbţie.

Cantitatea de soluţie de sodă necesară este de 3—4 l/m³ gaz pentru a se realiza o desulfurare pînă la un conţinut rezidual de 2—3 g H_2S/m³ gaz, dintr-un gaz care a avut 18 — 20 g H_2S/m³.

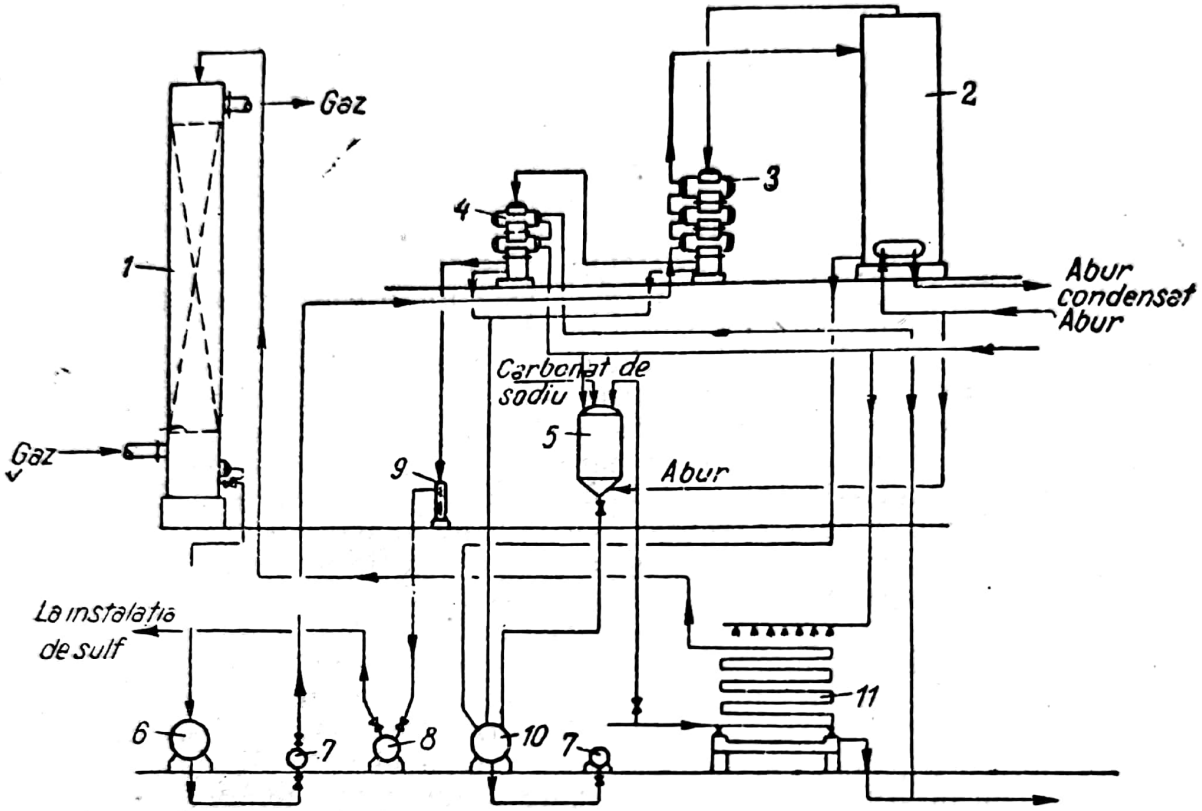


Fig. 147. Schema de lucru a unei instalaţii de desulfurare cu carbonat de sodiu şi regenerare, în vid:

1 — scruber; *2* — regenerator; *3* — schimbător de căldură; *4* — condensator; *5* — rezervor cu soluţie de sodă; *6* — rezervor de soluţie saturată; *7* — pompe; *8* — pompă de vid; *9* — capcană; *10* — rezervor de soluţie regenerată; *11* — răcitor hidroaerian.

β) **Procedeul cu presiune, folosind carbonat de potasiu.** Trimiterea gazului la distanţă mare, prin comprimare, a deschis posibilitatea de a aplica desulfurarea gazului comprimat, în care, presiunea parţială a componenţilor fiind mărită, se favorizează desulfurarea.

Înlocuirea carbonatului de sodiu cu carbonat de potasiu prezintă avantajul că bicarbonatul de potasiu, format în proces, este mai solubil decît bicarbonatul de sodiu, ceea ce înlătură inconvenientele îndepărtării sărurilor precipitate.

Procedeul permite eliminarea teoretic a 100% H_2S, practic a 99%, deoarece desulfurarea totală este legată de un consum prea mare de abur, lucrînd la o presiune de 8 At.

Bioxidul de carbon din gaz este în prealabil îndepărtat prin spălare şi recuperat, pentru regenerarea soluţiei.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţiile ce au loc sînt:

$$K_2CO_3 + H_2S \rightleftarrows KHCO_3 + KHS,$$

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3,$$

$$K_2CO_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows 2KHCO_3.$$

Regenerarea se face prin încălzire în vid:

$$2KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O,$$

$$2KHS + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + 2H_2S.$$

Gazul debenzolat şi comprimat la 8 At este spălat, în contracurent, cu soluţia de carbonat şi bicarbonat de potasiu. Lichidul, încărcat cu hidrogen sulfurat, trece printr-un vas de detentă, apoi, prin intermediul unui schimbător de căldură, într-un regenerator cu vid. Gazul rezultat este foarte concentrat în hidrogen sulfurat. Soluţia regenerată reintră în circuit, iar hidrogenul sulfurat trece la recuperare de sulf elementar.

Schema unei asemenea instalaţii se vede în fig. 148.

Gazul, comprimat prealabil la 8At, este spălat în contracurent, într-un scruber, cu o soluţie de carbonat de potasiu de 5%, adusă în scruber cu ajutorul unei pompe. Din scruber, lichidul încărcat cu hidrogen sulfurat trece

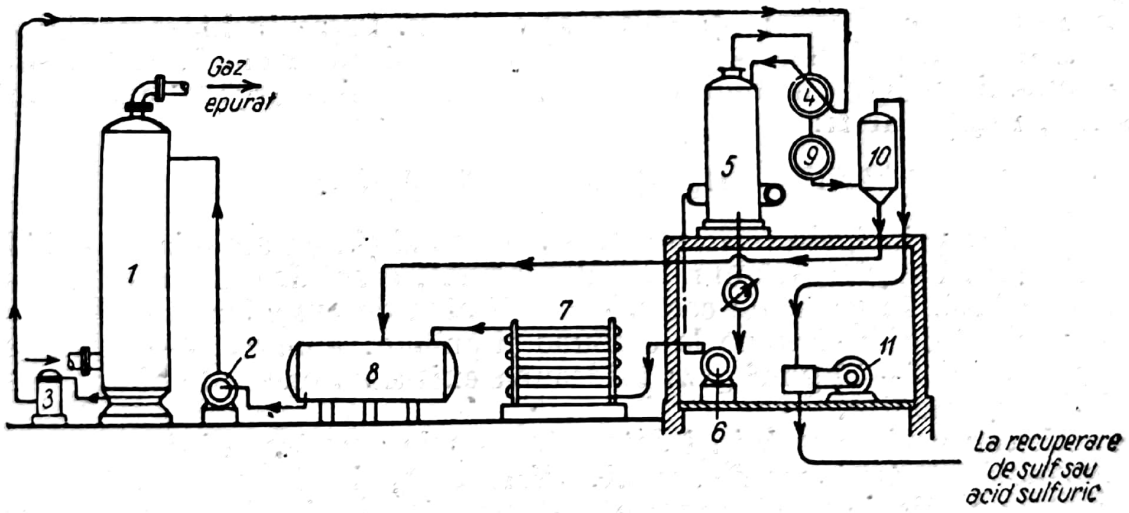


Fig. 148. Schema unei instalaţii de desulfurare cu carbonat de potasiu, sub presiune:

1 — scruber; *2,6* — pompe; *3* — expandor; *4* — schimbător de căldură; *5* — regenerator; *7* — răcitor; *8* — rezervor, *9* — răcitor-condensator; *10* — rezervor cu vid; *11* — pompă de vid.

printr-un vas de detentă, unde presiunea sa scade, şi apoi, într-un schimbător de căldură, pentru a ajunge într-un regenerator, unde pierde hidrogenul sulfurat. Soluţia regenerată aici, pentru a fi readusă în circuitul de spălare, în scruber, trece din regenerator la un răcitor, apoi, răcită, într-un rezervor, de unde este retrimisă în scruber. Regenerarea soluţiei, în regenerator, se face cu vidul provocat de o pompă. Gazul degajat şi bogat în hidrogen sulfurat trece din regenerator într-un schimbător de căldură, apoi într-un răcitor, de

Scanned with OKEN Scanner

aici într-un rezervor, de unde, aspirat de o pompă, este trimis la fabricarea de sulf sau de acid sulfuric.

Gazul degajat în regenerator conține circa 75 — 85% H_2S, 5—10% CO_2; restul este format din acid cianhidric, urme de naftalină și amoniac. Purificarea este foarte activă și pentru acidul cianhidric și sulfura de carbon din gaz.

Recuperarea de sulf elementar se face după reacțiile următoare (Claus-Bähr):

$$H_2S + \frac{3}{2}O_2 = SO_2 + H_2O,$$

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O.$$

Instalația pentru recuperarea de sulf elementar este alcătuită dintr-un cuptor de ardere și un separator de sulf. Se arde gazul cu o cantitate dozată de aer pentru a transforma parțial H_2S în SO_2; amestecul de H_2S și SO_2, în prezența unei mase de contact, se transformă în vapori de sulf și vapori de apă, din care, prin răcire, condensează sulful.

c) Epurarea gazului cu recuperare de sulf elementar sau compuși cu sulf

Recuperarea poate urmări obținerea de sulf elementar ca atare sau să se obțină compuși cu sulf care pot fi utilizați și să facă astfel epurarea gazului mai puțin costisitoare.

α) **Procedee cu formare de sulfat de amoniu.** Prezența hidrogenului sulfurat și a amoniacului în gazul de cocserie a ridicat problema fabricării sulfatului de amoniu printr-o metodă directă, fără să se mai recurgă la acid sulfuric. În esență, reacția ar fi:

$$2NH_3 + H_2S + 2O_2 = (NH_4)_2SO_4.$$

Greutatea principală întîmpinată stă în condiția ca amoniacul și hidrogenul sulfurat să se găsească în raportul constant, cerut de ecuația de mai sus. În realitate însă, în gazul de cocserie cantitatea de amoniac și de hidrogen sulfurat variază de la cărbune la cărbune și anume: amoniac 6—9 g/m³ gaz, hidrogen sulfurat 5—40 g/m³ gaz; totdeauna există un exces de hidrogen sulfurat față de amoniac.

1. *Metoda politionatului* își datorește numele amestecului de spălare format din soluție de tritionat de amoniu $(NH_4)_2S_3O_6$ și tetrationatul de amoniu $(NH_4)_2S_4O_6$. Soluția fixează concomitent amoniacul și hidrogenul sulfurat, după reacțiile:

$$(NH_4)_2S_3O_6 + 2NH_3 + H_2S = 2(NH_4)_2S_2O_3,$$

$$(NH_4)_2S_4O_6 + 2NH_3 + H_2S = 2(NH_4)_2S_2O_3 + S.$$

Pentru regenerare, leșia este tratată, în vasul de regenerare, cu bioxid de sulf, pentru transformarea tiosulfatului de amoniu în politionați:

$$2(NH_4)_2S_2O_3 + 3SO_2 = (NH_4)_2S_3O_6 + (NH_4)_2S_4O_6.$$

În circuitul soluției se separă sulf, iar soluția se concentrează din ce în ce mai mult în săruri și se îmbogățește în politionați. O parte din soluție trebuie, așadar, îndepărtată, iar politionații în exces transformați în sulfat

Scanned with OKEN Scanner

de amoniu, ceea ce se realizează prin încălzire cu abur în autoclave; se separă astfel sulfat de amoniu, bioxid de sulf și sulf:

$$(NH_4)_2S_3O_6 = (NH_4)_2SO_4 + SO_2 + S,$$

$$(NH_4)_2S_4O_6 = (NH_4)_2SO_4 + SO_2 + 2S.$$

Sulfatul de amoniu poate fi concentrat și introdus în circuitul economic. Procedeul nu a găsit însă o aplicare mai mare.

2. *Procedeul Katasulf*, tot cu formare de sulfat de amoniu, folosește catalizatori(în care intră și nichel); hidrogenul sulfurat este trecut în bioxid de sulf și apoi în sulfat de amoniu, operație care necesită introducere de aer.

Au loc următoarele reacții:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2,$$

$$2SO_2 + 2H_2O + 4NH_3 = 2(NH_4)_2SO_3,$$

$$2SO_2 + 2H_2O + 2NH_3 = 2(NH_4)HSO_3,$$

$$(NH_4)_2SO_3 + 2(NH_4)HSO_3 = 2(NH_4)_2SO_4 + S + H_2O.$$

Acest procedeu, în afară de faptul că transformă amoniacul și hidrogenul sulfurat din gaz în sulfat de amoniu, fără să mai folosească acid sulfuric, mai prezintă avantajul că, datorită catalizatorului, 80—90% din cianogenul din gaz este fixat și transformat în amoniac, oxid de carbon și bioxid de carbon:

$$(CN)_2 + 3H_2O = CO + CO_2 + 2NH_3.$$

β) **Procedee cu recuperare de sulf**. Există mai multe feluri de asemenea procedee:

1. *Procedeul arseno-alcalin (Thylox)* folosește o soluție de anhidridă arsenioasă în carbonat de sodiu sau în amoniac.

— Prepararea soluției de arseniat, din carbonat de sodiu:

$$6Na_2CO_3 + As_2O_3 + 3H_2O = 2Na_3AsO_3 + 6NaHCO_3,$$

sau din amoniac:

$$6NH_4OH + As_2O_3 = 2(NH_4)_3AsO_3 + 3H_2O.$$

— Maturizarea soluției, adică transformarea arseniatului în tioarseniat:

$$Na_3AsO_3 + 3H_2S = Na_3AsS_3 + 3H_2O,$$

respectiv

$$(NH_4)_3AsO_3 + 3H_2S = (NH_4)_3AsS_3 + 3H_2O,$$

și apoi în tiooxiarseniat:

$$2Na_3AsS_3 + O_2 = 2Na_3AsS_3O,$$

respectiv,

$$2(NH_4)_3AsS_3 + O_2 = 2(NH_4)_3AsS_3O.$$

Scanned with OKEN Scanner

— Desulfurarea gazului, adică trecerea tiooxiarseniatului în tioarseniat:

$$Na_3AsS_3O + H_2S = Na_3AsS_4 + H_2O,$$

respectiv

$$(NH_4)_3AsS_3O + H_2S = (NH_4)_3AsS_4 + H_2O.$$

— Regenerarea soluției, adică retransformarea tioarseniatului în tiooxiarseniat, cu separare de sulf:

$$2Na_3AsS_4 + O_2 = 2Na_3AsS_3O + 2S,$$

respectiv,

$$2(NH_4)_3AsS_4 + O_2 = 2(NH_4)_3AsS_3O + 2S.$$

*p*H-ul soluției absorbante trebuie să fie cuprins între 7,8 și 8,2, iar la ieșirea din scruber, trebuie să se mențină la 7,85 — 7,90. Cum prezența unui exces

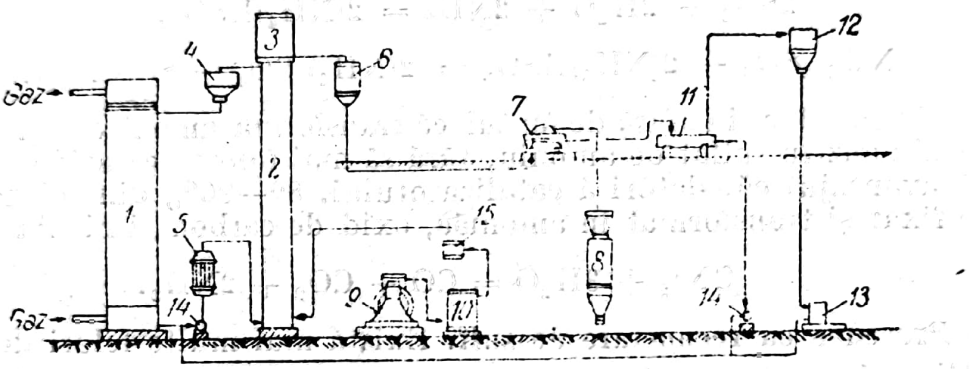


Fig. 149. Schema operațiilor de desulfurare a gazului prin procedeul arseno-alcalin:

1 — scruber absorbitor; *2* — regenerator; *3* — separator; *4* — tanc de presiune; *5* — încălzitor; *6* — rezervor cu spumă, *7* — filtru cu vid; *8* — autoclave; *9* — compresor, *10* — rezervor de aer comprimat; *11* — rezervor de vid; *12* — capcană de picături; *13* — redresor barometric; *14* — pompă de vid; *15* — separator de ulei.

de bioxid de carbon în gaz ar aduce modificarea *p*H-ului, pentru a readuce indicele, în acest caz, la cel necesar, trebuie să se modifice proporția între carbonatul de sodiu și trioxidul de arsen. Pentru calculul adaosului se aplică formula empirică dată de NIOGAZ

$$pH = 7,85 + \lg \frac{Na_2CO_3}{p_{CO_2}},$$

în caret Na_2CO_3 este concentrația sodei în soluție, în g/l;

p_{CO_2} — concentrația bioxidului de carbon în gaz, în %—vol.

Gazul, după desulfurare prin metoda arseno-alcalină, mai conține încă 0,05 — 0,1 g H_2S/m^3. Dacă este destinat pentru uz casnic, mai trebuie supus unei epurări pe cale uscată.

Procedeul arseno-alcalin a găsit o vastă aplicare în tehnică.

Schema operației se vede în fig. 149.

La ieșirea din scruberele de benzen, sau după răcirea finală, gazul intră într-un scruber absorbitor, cu umplutură de lemn, irigat pe sus cu soluție tio-

oxiarsenioasă, care are o temperatură de circa 35—40°C. Soluția, încărcată cu hidrogen sulfurat, este pompată într-un încălzitor și, de aici, în regenerator. În încălzitor este încălzită cu abur direct sau indirect, la o temperatură de 35—40°C, ceea ce favorizează separarea de sulf. În regenerator se suflă aer comprimat de la un compresor, printr-un rezervor de aer comprimat; aerul trece, în drum spre regenerator, printr-un separator de ulei. Sulful separat din soluție, în regenerator, se ridică la suprafața lichidului cu ajutorul bulelor de aer și se separă de lichid, într-un separator, ca o spumă; aceasta trece într-un rezervor de spumă, iar soluția absorbantă, regenerată, revine în scruber, printr-un tanc de presiune. Spuma trece apoi în filtrele cu vid, cu acțiune continuă; parte din sulf se spală tot aici, cu apă, pentru a reduce conținutul de săruri rodanice și a micșora pierderile de arsen. Vidul este asigurat, în filtre, printr-un rezervor, legat de o capcană și un redresor barometric, cu pompa de vid.

Pasta de sulf conține granule de sulf de 3—5 μ și poate fi topită, cu ajutorul aburului, în autoclave, la o presiune de 4—6 At și o temperatură de 130—135°C. Prin topire se separă și de apă, care reintră în circuit.

În soluție se adună combinațiile neregenerabile, în care predomină tiosulfatul de sodiu sau de amoniu. Concentrația în tiosulfat nu trebuie să treacă de 120—150 g/l. Pentru a o menține sub acest nivel, o parte din soluție se scoate din sistem, periodic, și se trece într-un neutralizator, unde se tratează cu acid sulfuric; se precipită, astfel, sulfura de arsen. Lichidul se decantează, iar sulfura de arsen se dizolvă într-o soluție de carbonat de sodiu și se retrimite în circuit. Apele de scurgere, din neutralizator, după separarea compușilor de arsen, conțin săruri de amoniu, adică sulfat și tiosulfat de amoniu, dacă s-a lucrat cu amoniac în loc de carbonat de sodiu; în acest din urmă caz, ele se trimit la prelucrarea amoniacului în coloana de amoniac.

Aparatura secției de desulfurare, cu recuperare de sulf, după metoda arseno-alcalină. Scruberul pentru absorbția hidrogenului sulfurat din gaz se umple cu grătare de lemn, ca și la celelalte secții din uzină.

Regeneratorul reprezintă un cilindru de oțel sudat, termoizolat, cu capac plat, având un racord pentru expulzarea aerului în atmosferă și un fund conic. Dimensionarea se face în raport cu productivitatea. În general, are diametrul de 1,5—3,0 m și înălțimea 25—40m. Partea superioară este lărgită pentru primirea spumei de sulf. În interior se pun 5—6 grătare, în înălțime.

Preîncălzitorul este un cilindru tubular în genul schimbătoarelor de căldură. Preîncălzirea se face cu abur de 3—4 At.

Colectorul de spumă este un cilindru de oțel, cu fund conic; el se calculează pentru o rezervă de spumă de 3—6 ore, considerînd că în spumă se află sulf (50—100 g/l).

Autoclava de topire este un cilindru vertical de oțel, cu cămașa de abur, cu capac sferic și fund conic, calculată la un regim de 4 At. Durata de topire a sulfului este 3,5—4 ore. Se construiește de obicei la un diametru de 1,2 m și o înălțime de 3,9 m.

2. *Procedeul de recuperare de sulf, cu amoniac* folosește un gaz în prealabil degudronat, dar conținînd amoniac. Se asigură astfel alcalinitatea soluției epuratoare, prin amoniac, în locul carbonatului de sodiu ce trebuia introdus în cazul procedeului cu carbonat de sodiu, ceea ce ieftinește operația. Fig. 150 arată schema de prelucrare după acest procedeu.

Gazul degudronat intră prin racordul inferior, în scruberul cu grătare de lemn și iese desulfurat prin racordul de sus. În contracurent față de gaz intră

Scanned with OKEN Scanner

o suspensie de hidroxid de fier, care, prin contactul cu hidrogenul sulfurat, devine neagră; ea este aspirată de o pompă și trimisă, pentru regenerare, în oxidator. Aerul comprimat, necesar oxidării, intră printr-o duză și regenerează hidroxidul de fier; sulful se separă la suprafață în separatorul de sulf, ca

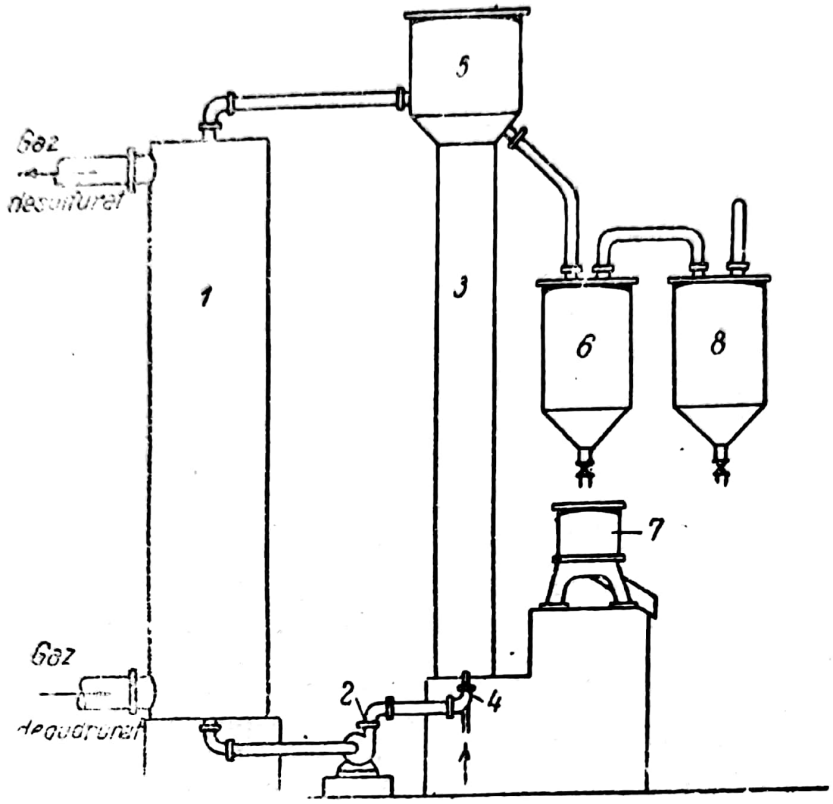


Fig. 150. Schema instalației de recuperare de sulf, cu amoniac:
1 — scruber; *2* — pompă, *3* — oxidator; *4* — duză, *5* — separator de sulf; *6* — rezervor de sulf; *7* — centrifugă; *8* — vas pentru formarea sulfatului de amoniu.

spumă, și curge continuu în rezervorul de sulf, de unde este luat, din timp în timp, spre centrifugare, iar amestecul este fixat ca sulfat de amoniu.

3. *Procedeul cu fericianură* oxidează hidrogenul sulfurat pînă la sulf, după reacția

$$2K_3[Fe(CN)_6] + H_2S + 2KOH = 2K_4[Fe(CN)_6] + S + 2H_2O.$$

Operația merge ușor și nu este stingherită de prezența bioxidului de carbon din gaz, deoarece trecerea de la fericianură la ferocianură se face și în prezență de carbonat. Pentru reintroducere în circuit, regenerarea ferocianurii în fericianură se face cu aer, însă recuperarea nu este cantitativă și se produce și tiosulfat; de aceea s-a recomandat regenerarea prin electroliză.

Procedeul a fost modificat prin adăugare, în soluție, a unei cianuri complexe de fier în stare solidă, care rămîne nedizolvată și nu este atacată de hidrogen sulfurat. Prezența acestei sări complexe face ca reținerea hidrogenului sulfurat să fie cantitativă și regenerarea devine astfel perfectă. Deoarece se lucrează în soluție foarte amoniacală, instalația se așază înaintea spălătorului de amoniac.

S-a mai încercat să se folosească o soluţie coloidă de albastru de Prusia: leşia de spălare conţine şi amoniac şi săruri de amoniu. Reacţiile sînt următoarele:

$$2Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 2H_2S + 4NH_3 = 2Fe_2[Fe(CN)_6]_3 + (NH_4)_4[Fe(CN)_6]_2 + 2S;$$

ferocianura feroasă este oxidată cu aer pentru a se transforma în ferocianură ferică:

$$2Fe_2[Fe(CN)_6] + (NH_4)_4[Fe(CN)_6] + O_2 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 4NH_3 + 2H_2O.$$

Epurarea unui gaz cu conţinut iniţial de 7—8 g H_2S/m^3 merge pînă la un conţinut mai mic de 1 mg H_2S/m^3 gaz; deci, epurarea este aproape completă şi nu impune o desăvîrşire a sa cu epuratori solizi.

Procedeul trifosfatic, experimentat în rafinăriile de petrol, nu a putut fi aplicat la gazele de cocserie din pricina prezenţei bioxidului de carbon.

4. *Procedeele organice* pot fi clasificate în trei metode:

P r o c e d e u l c u d i- s a u t r i e t a n o l- a m i n ă, care are loc după reacţiile:

$$2RNH_2 + H_2S \rightarrow (RNH_2)_2H_2S\ldots \text{ absorbţie;}$$

$$(RNH_2)_2H_2S \rightarrow 2RNH_2 + H_2S\ldots \text{ desorbţie şi regenerare.}$$

P r o c e d e u l f e n o l a t, care lucrează cu un amestec al unei baze puternice — de sodiu — cu fenol, adică cu fenolat de sodiu:

$$NaOC_6H_5 + H_2S \rightarrow NaHS + C_6H_5OH\ldots \text{ absorbţie;}$$

$$NaSH + C_6H_5OH \rightarrow NaOC_6H_5 + H_2S\ldots \text{ desorbţie şi regenerare.}$$

Procedeele nu au putut fi aplicate la gazul de cocserie din cauza bioxidului de carbon din gaze; cel cu fenolat a rămas mai indicat pentru gazele din industria de petrol, de la rafinărie.

P r o c e d e u l A l k a z i d, ca şi precedentul, lucrează cu un amestec de baze organice tari şi acizi organici slabi — acizi amino-sulfonici, amino-carboxilici şi chiar fenoli. Rezultate s-au obţinut cu glicocolatul de sodiu NH_2CH_2COONa, care dizolvă cantităţi foarte mici de bioxid de carbon sau cu alaninat de sodiu $H_2N \cdot CH(CH_3) - COONa$.

GAZUL DE COCSERIE

α) **Compoziţia gazelor de cocserie.** Huilele dau, în general, cam următoarele cantităţi de produse, la tona de cărbuni cocsificaţi (valori aproximative):

cocs	620—700 kg	
gudroane	25— 45 kg	
benzen brut	6— 12 kg	
sulfat de amoniu	8— 12 kg	(2—3 kg NH_3)
apă	70— 90 kg	
gaze	140—190 kg	(echivalent cu 270—350 m^3N)

În tabela 58 se dau randamentele, în produse chimice, la uzinele cocso-chimice din U.R.S.S.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 58. Randamentele de produse chimice la uzinele cocso-chimice din U.R.S.S. în procente din greutatea cărbunelui uscat

Gudron, în %	Amoniac, în %	Benzen brut (distilat pînă la 180°C), în %	Observaţie
3,20	0,26	0,98	Absorbţia benzenului în uleiuri de gudron
2,90	0,25	0,82	Idem
2,70	0,27	0,70	Absorbţia benzenului în motorină
3,20	0,27	0,75	Idem
2,67	0,25	0,75	Idem
3,00	0,27	0,85	Idem

Compoziţia gazului prezintă oarecare diferenţieri în ceea ce priveşte procentajul componenţilor; în general, uzinele de gaz dau un gaz mai bogat cu cîteva procente în metan, decît cele de cocs, la care gazul este mai bogat cu cîteva procente în hidrogen (de aceea, puterea calorifică a gazului de cocserie este ceva mai mică).

În tabela 59 se dă compoziţia gazelor de cocserie la cîteva uzine din U.R.S.S.

β. **Înmagazinarea gazelor de cocserie**. Gazul epurat este dirijat prin conducte şi colectat în gazometre; din acestea debuşează conducte pentru alimentarea reţelei de distribuţie la consumatori.

În combinatele metalurgice, din totalului gazului de cocserie circa 55% este furnizat uzinei metalurgice, iar circa 45% este utilizat pentru satisfacerea nevoilor proprii ale uzinei cocso-chimice, şi anume: circa 40% pentru încălzirea cuptoarelor, circa 2,5% la cazanele de abur, circa 1% la distileria de gudron, restul sînt pierderi.

În uzinele mici, capacitatea rezervoarelor de gaz trebuie să poată stoca 100% din producţia zilnică, încît să poată acoperi orice variaţie în consumul de gaz; în cele mari, capacitatea gazometrelor poate fi astfel aleasă, încît să stocheze numai 50—80% din producţia totală pe 24 ore.

Rezervoarele de gaz alcătuiesc un tampon între producţie şi distribuţia gazelor. Pentru consumul de gaz, în interiorul uzinei, şi în raport cu intensitatea de consum, ele pot avea o capacitate de rezervă mică, şi anume pentru circa 0,5—2 ore, astfel încît să servească numai pentru reglarea de presiune.

Rezervoarele de gaz pot fi de trei feluri: 1) rezervoare cu lichid, 2) rezervoare uscate, 3) rezervoare de presiune.

1. *Rezervoare cu lichid*. Rezervoarele de gaz, cu lichid, au la baza lor un bazin de oţel sau beton, umplut cu apă pentru asigurarea etanşeităţii, prin închidere hidraulică, iar deasupra bazinului se află un clopot cilindric, cu gura în jos, construit din tablă de oţel. Prin fundul bazinului, în spaţiul de sub clopot, intră două conducte de gaz, una pentru acumulare de gaz în rezervor, alta prin care se trimite gazul la consumator.

Asemenea rezervoare sînt potrivite pentru capacităţi de înmagazinare pînă la 10 000 m^3 gaz.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 59. Compoziția gazelor de cocserie la cîteva uzine cocso-chimice sovietice

Uzina	Compoziția gazului în %-vol.							Greutatea gazului în kg/m³	Puterea calorifică inferioară în kcal/m³N
	CO_2	C_mH_n	O_2	CO	CH_4	H_2	N_2		
Cuptoare din dinas									
Rutcenkov	1,9—2,6	1,7—1,9	0,7—1,1	5,7—6,3	23,6—25	56,7—52,3	7,7—12	0,47—0,54	3859—4074
Nova Mahcevka ..	2,3—2,7	2,5—3,0	0,5—1,5	7,5—8,5	23,5—25,7	53—55	5,8—8,0	0,48—0,53	4185—4280
Gorlovka	1,7—2,5	1,6—2,1	1,2—1,7	5,1—6,5	23—28	52—57	7,5—13,6	0,47—0,56	3805—4303
Novo Ordjonikidze	2,2—2,5	1,8—2,2	0,5—0,8	5,6—6,6	22—26,5	58—60	3,6—5,6	0,43—0,45	4050—4350
Leningrad	1,0—1,6	1,7—2,1	0,3—1,2	5,5—6,2	22—24	58,8—61	5—10	0,42—0,50	4000—4290
Novo Marinzol ..	2,4—2,8	2,1—2,4	0,5—1,0	5,2—6,6	22—25	56—60	4,5—9,5	0,45—0,50	4000—4100
Zaparoje	1,0—2,2	1,7—2,2	0,3—0,5	6,2—7	22—26	56—58	6—10	0,45—0,48	3950—4240
Krivoirog	2,2—2,7	2,1—2,2	0,4—0,6	6—6,8	23—30	52—60	4,5—6	0,45—0,48	4150—4500
Magnitogorsk	2,7—3,0	2,1—2,3	0,6—0,8	7,8	21—22	57—58	6,5—8	0,48—0,49	4000—4125
Stalino (Kuznețk)	2,2—2,3	1,5—2,1	0,7	7,1—7,5	23—25	56—59	6,2—6,7	0,46—0,47	3970—4120
Novo Kamerovo	2,5—2,7	1,9—2,2	0,6—0,8	6,8—7,3	20—26	57—59	3,6—3,8	0,45—0,46	4130—4280
Cuptoare de șamotă									
Staro Mahcevka ..	1,6—2	1,6—1,8	0,5—0,6	4—6	21—26	55—56	9,6—12,6	0,47—0,50	3730—4100
Sergov-Staro	3—3,8	1,8—2,0	0,7—2	3,5—4	24—25	46—49	16—18	0,57—0,62	3700—3850
Ordjonikidze	2,4—2,7	1,3—1,6	0,7—1	4,4—5,2	17—23	47—53	15—26	0,55—0,64	3150—3700

Scanned with OKEN Scanner

Ele pot fi exploatate uşor, deoarece supravegherea se rezumă la urmărirea nivelului clopotului; pot lucra şi cu gaz nepurificat, deoarece impurităţile din gaz—hidrogenul sulfurat, naftalina etc.—nu dăunează închiderii, dacă se curăţă regulat depunerile de pe fundul bazinului. Trebuie avut în vedere că nivelul clopotului să nu ajungă, la urcare, marginile de sus, pentru a nu provoca sarcini aditive periculoase, rezultate din rezistenţa clopotului, cum şi pentru a evita pierderi de gaz prin lichid, datorită suprapresiunii. Coborîrea clopotului peste limitele de jos, la fundaţie, devine de asemenea periculoasă, deoarece se formează vid şi clopotul poate fi turtit de presiunea atmosferică. Pentru a preveni turtirea, se montează o instalaţie de siguranţă (fig. 151) formată din o ţeavă de siguranţă cu un diametru mai mare decît conducta de distribuţie a gazului. Dacă clopotul scoboară prea mult, ţeava de siguranţă intră în apă şi izolează conducta de distribuţie de spaţiul de sub clopot, umplut cu gaz. Dacă există o asemenea instalaţie, vidul se poate face numai sub ţeava de siguranţă, ceea ce nu prezintă niciun pericol, diametrul ei fiind mic în comparaţie cu diametrul total al clopotului. Cînd ţeava de siguranţă este sub apă, clopotul nu poate fi ridicat sub presiunea gazului. Pentru a-l putea ridica, spaţiul de sub ţeava de siguranţă trebuie legat cu spaţiul total de sub clopot, în care scop se întrebuinţează ţeava de legătură cu vană. Cînd gazometrul lucrează normal, vana este închisă, pentru că altfel, în caz de coborîre a clopotului şi creare a unei presiuni reduse, aceasta s-ar nivela din cauza existenţei ţevii de legătură. Ţeava de legătură se pune numai cînd gazul intră şi pleacă pe aceeaşi conductă. În caz contrar, ţeava de siguranţă se montează numai asupra conductei de distribuţie, iar ţeava de legătură nu se pune de loc.

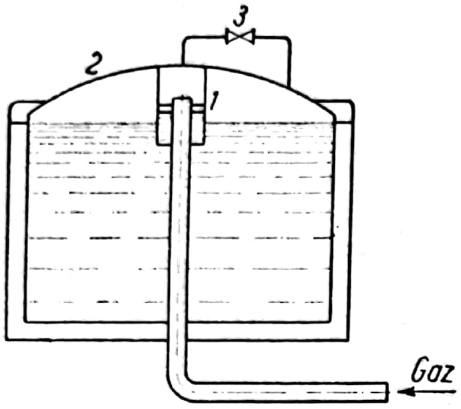


Fig. 151. Instalaţie de siguranţă la un rezervor cu lichid:
1 — ţeavă de siguranţă; *2* — capacul rezervorului; *3* — vană de legătură.

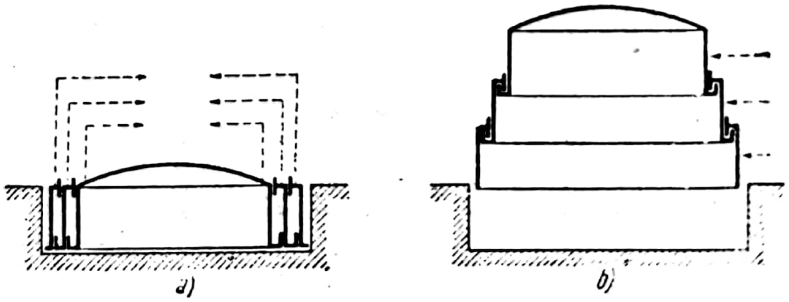


Fig. 152. Rezervor telescopic:
a — închis; *b* — desfăşurat.

Dacă urmează să se depoziteze volume mai mari de gaze se folosesc rezervoare cu clopot telescopic, care pot înmagazina chiar peste 150 000 m^3 gaz. Rezervorul cu clopot telescopic este format din inele care se leagă între ele cu închidere hidraulică intermediară (fig. 152 arată schema unui rezervor telescopic).

Scanned with OKEN Scanner

Presiunea în rezervorul cu clopot simplu este constantă; în rezervorul telescopic presiunea variază şi depide de nivelul inelelor, care se leagă sau se dezleagă în timpul lucrului brusc.

Presiunea care se transmite gazului, în asemenea rezervoare, se calculează prin relaţia

$$P = 1{,}273 \frac{G}{D^2}, \qquad (45)$$

în care: P este presiunea gazului, în mm col, apă;
G — greutatea clopotului, în kgf;
D — diametrul clopotului, în m.

În general, presiunea exercitată asupra gazului, în rezervoarele cu lichid, este de ordinul următor:

Felul rezervorului	Presiunea P în mm col. apă
Cu clopot simplu	70— 75
Cu un inel . . .	130—150
Cu două inele .	180—210

2. *Rezervoare uscate.* În rezervoarele uscate, în locul închiderii hidraulice, izolarea de mediul exterior se face cu ajutorul unei diafragme, sub care se adună gazul. Etanşarea se poate asigura fie cu o masă elastică, între diafragmă şi corpul gazometrului, ungerea realizîndu-se cu o unsoare consistentă — *gazometrul cilindric* — fie că se asigură o etanşare metalică; golul între aceasta şi corpul gazometrului se umple cu un lichid vîscos sau gudron care curge fără întrerupere. Rezervorul cilindric (fig. 153) are acoperişul oval şi o diafragmă flotantă. În centrul acoperişului se montează un ventilator, care serveşte pentru ventilaţia spaţiului de deasupra diafragmei. Pentru acces către diafragmă există un ascensor şi, în caz de întrerupere a energiei electrice, o scară mobilă. Dacă rezervorul se umple cu prea mult gaz, excedentul se scurge în mod automat prin lumînări de scurgere, cînd diafragma trece de nivelul lor. Pentru

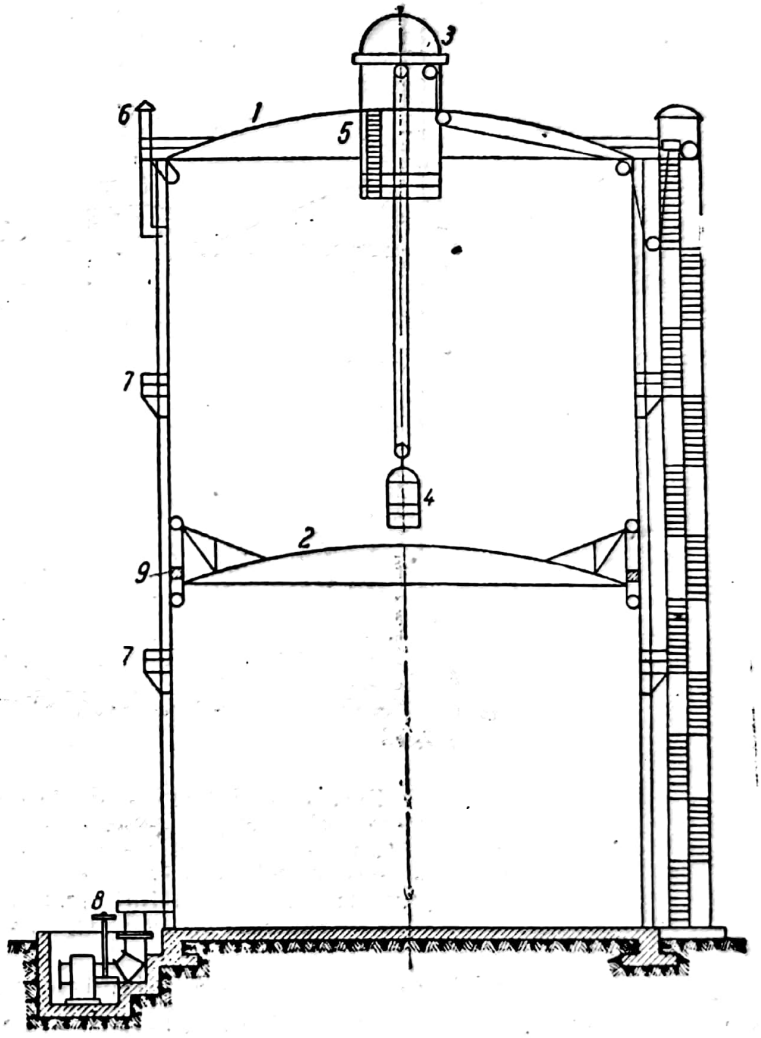


Fig. 153. Rezervor uscat pentru înmagazinarea gazului: *1* — acoperiş; *2* — diafragmă; *3* — ventilator; *4* — ascensor; *5* — scară mobilă în lanţ; *6* — lumînare de scurgere; *7* — balcoane de acces; *8* — vană de închidere; *9* — etanşare.

o rigiditate mai mare a corpului, pentru uşurarea supravegherii încheieturilor şi pentru executarea reparaţiilor exterioare, există mai multe balcoane înconjurătoare. Gazometrul se închide cu o vană, care, în afară de închiderea manuală trebuie să poată fi închisă şi de la distanţă (cu ajutorul unui motor). Pentru

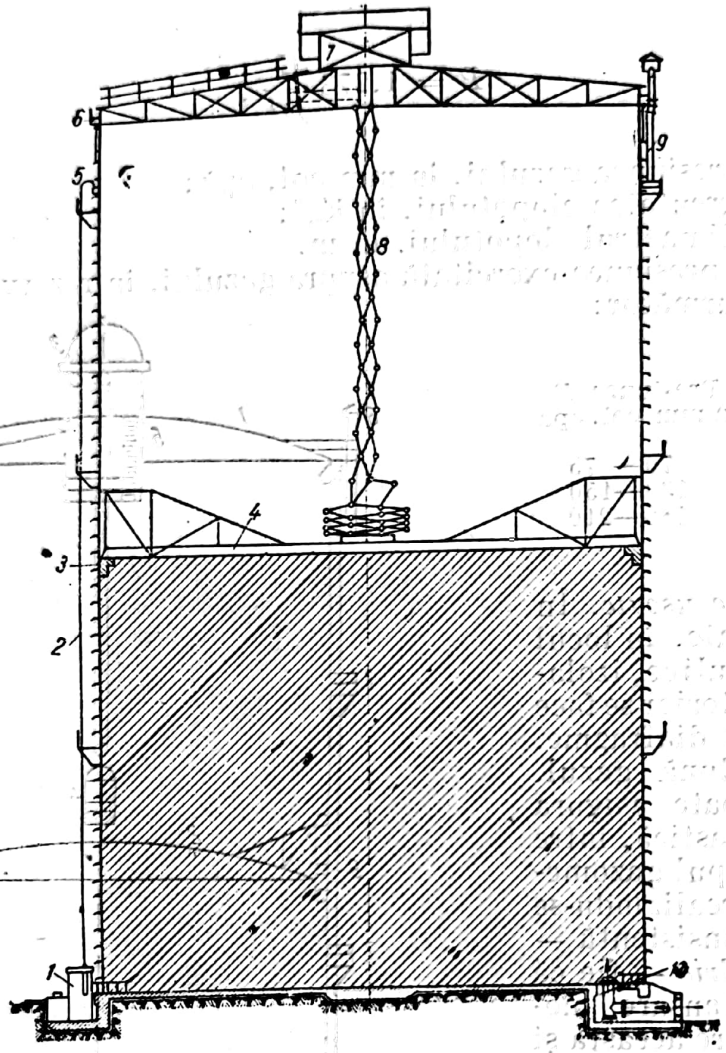


Fig. 154. Rezervor de tip poligonal:
1 — rezervorul de jos pentru colectare de gudron; *2* —mantaua rezervorului; *3* — inel de mişcare şi etanşare; *4* — disc de izolare; *5* — rezervorul de sus pentru gudron; *6,7* — ventilatoare; *8* — scară pliantă; *9* — luminare; *10* — intrarea gazului.

a asigura o închidere absolut ermetică a gazului, de multe ori în afară de vane se montează închideri hidraulice speciale. Pentru a preîntîmpina scurgerea cantităţilor mai mari de gaz în spaţiul de deasupra diafragmei, între pereţii corpului şi diafragmă se montează o etanşare specială. Pentru determinarea nivelului diafragmei, deci determinarea cantităţii gazului care se găseşte în gazometru, există un arătător special cu săgeată pe corpul gazometrului. Arătătorii, care funcţionează la distanţă, sînt montaţi în cabina de lucru a supraveghetorului gazometrului şi la şeful de producţie.

Rezervorul de tip poligonal (fig. 154) se construieşte în formă de prismă multilaterală; contra pereţilor se aşază un etanşor, o fîşie de metal fixată pe

diafragmă cu o pînză deasă, prin care se scurge o cantitate infimă de ulei. Golurile între fișia de metal și pereții gazometrului se umplu cu ulei special lichid (gudron) care se scurge, pe pereți, în rezervorul de jos al gudronului. Cînd nivelul gudronului în aceste rezervoare ajunge la o anumită înălțime,

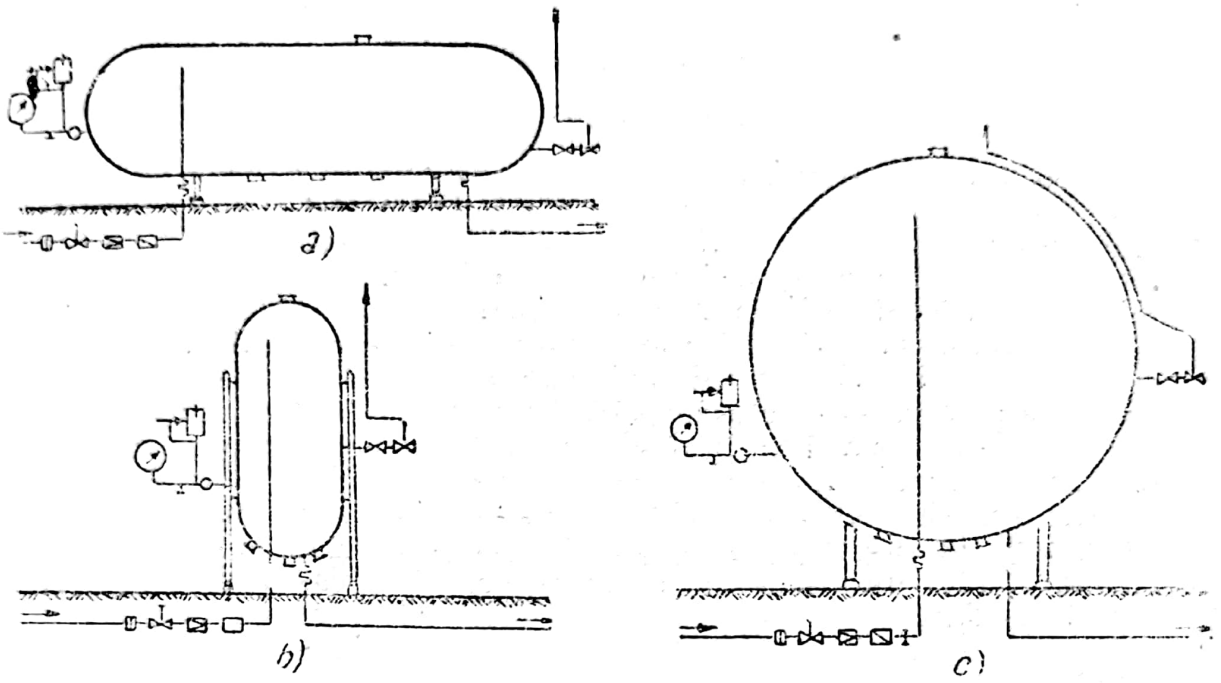


Fig. 155. Rezervoare de presiune:
a — rezervor de presiune cilindric, orizontal; *b* — rezervor de presiune cilindric, vertical; *c* — rezervor de presiune, sferic.

uleiul se pompează cu pompă automată, în rezervorul de sus, de unde trece printr-un canal inelar pe diafragmă, în care se menține un nivel constant al uleiului. Cantitatea de ulei care se pompează sus este de numai cîțiva metri cubi pe oră, încît consumul de energie este foarte redus. Pompele pentru rezervor, care se montează cîte două în paralel, asigură pomparea neîntreruptă a uleiului. Nivelul uleiului în rezervor se menține în așa fel, ca presiunea să fie de 1,5 ori mai mare decît presiunea de lucru. Ca și gazometrul cilindric, gazometrul poligonal este prevăzut cu un ventilator cu scara mobilă, lumînări etc.

Supravegherea acestor gazometre se reduce la măsurarea poziției diafragmei și la controlul nivelului de ulei.

3. *Rezervoare de presiune*. Rezervoarele moderne se mai construiesc în 3—4 etaje, cu ghidaj în spirală. Pentru a înmagazina cantități mari de gaz, în volume mici, se construiesc și rezervoare de presiune. Rezervoarele de presiune pot conține gazul pînă la 6 At, deci cantitatea de gaz înmagazinată este de șase ori volumul rezervorului.

Astfel, ele pot fi sferice sau cilindri verticali sau orizontali (fig. 155). În ultimii ani s-a studiat și înmagazinarea gazelor în goluri subterane.

Greutatea rezervoarelor de gaz în funcție de capacitatea lor de înmagazinare este dată în tabela 60.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 60. Date comparative referitoare la greutatea rezervoarelor de gaz

Capacitatea, în m³	Rezervor cu lichid, în t	Rezervor uscat, în t	Rezervor de presiune în t
10 000	290	290	140
20 000	500	420	270
100 000	1 600	1 200	1 000

USCAREA GAZULUI

Pentru a se preîntîmpina condensarea de apă, în reţeaua de distribuţie, este necesar să se livreze un gaz cu umiditate atît de mică încît punctul de rouă al gazului să se afle în conducte sub minimul său de temperatură. În acest scop gazul trebuie în prealabil uscat.

Uscarea gazului se poate realiza prin compresiune, prin răcire la temperatură joasă sau prin tratare cu substanţe higroscopice.

În cazul debitării gazului la distanţă, prin compresiune, se recomandă ca uscarea se se efectueze prin răcire, după comprimare.

Tot în aceste cazuri se preferă cuplarea uscării cu procesul de denaftalinizare a gazului.

Utilizarea de substanţe uscătoare — spălare cu soluţii de clorură de calciu 40% la 10—15°C, sau spălarea cu acid sulfuric de 60°Bé—deşi recomandate, sînt de asemenea utilizate numai în cazul distribuirii de gaz, la distanţă.

NORME PENTRU LIVRAREA GAZULUI

1. În raport cu compoziţia gazului, mai ales în raport cu procentul de H_2 şi CH_4, puterea calorifică a gazului de cocserie va avea valori diferite, cuprinse în general între Ps = 3 500 şi Ps = 5 000 kcal/m³N.

În afară de Franţa, care acceptă variaţii mai mari şi anume între 3500 şi 4 500 kcal/m³N, toate celelalte ţări impun un minim de 4 200 kcal/m³N, deşi pentru cazuri speciale, se acceptă, de pildă şi în Germania, 3 600 kcal/m³N.

2. Greutatea specifică 0,4—0,5
3. Presiunea minimum 60 mm col. apă
4. Oxigen sub 0,5%
5. Hidrogen sulfurat sub 2 g/100 m³N
6. Amoniac maxim 0,5 g/1 000 m³N
7. Naftalină sub $\frac{5 g/100 \cdot m^3N}{p \text{ (în at)}}$
8. Acid cianhidric max. 15 g/100 m³N
9. Oxid de azot circa 0,2 g/m³N
10. Să nu conţină gudron.

BIBLIOGRAFIE

1. Агроскин А. А., Движение газов и теплоотдача в коксовых печах, Москва — Ленинград, Издательство Академии Наук СССР, 1949.

2. Агроксин А. А., Чижевский Н. П., Коксование, Москва, Металлургиздат, 1948.

Scanned with OKEN Scanner

3. Академия Наук СССР, Химия и генозек твердых горючих ископаемых, Труды первого всесоюзного совещания 1950 г., Москва, Издательство Академии Наук СССР, 1953.

4. Aronov C. G., Determinarea calității și aptitudinii cărbunilor pentru cocsificare (traducere din limba rusă). București, I. D. T., (litografiat)

5. Berthelot Ch., De la carbonisation aux carbonants d'aviation, t.I-III, Paris, Dunod, 1941.

6. Berthelot Ch., Epuration, séchage, agglomeration et broyage de charbon , Paris, Dunod, 1938.

7. Berthelot Ch., Les combustibles dans l'industrie moderne, Paris Bailliere & fils, 1928.

8. Blum I., Clasificarea combustibililor solizi, Cercetări Stiințifice vol. I., 1939.

9. Blum I., Contribuții la clasificarea cărbunilor romînești, An. Min.Rom., X. 1927.

10. Blum I., Contributions à l'etude de l'autooxidation des charbons fossiles, Bull. de chimie pure et appliquée. XXXII (1929). 1—3. Société Roum. des Sciences, Bucarest.

11. Blum I., Die Rolle der Huminsäuren bei der Brikettierung, Brikettierfähiger, Braunkohlen, 1931.

12. Blum I., Étude sur la fabrication d'un coke métallurgique, Cercetări Științifice, vol. I, 1939.

13. Blum I., Le gisement de houille de Cozla-Drencova, Cercetări Științifice, vol. I, 1939.

14. Blum I., Rolul componenților cărbunilor fosili în constituția gazelor. Soc. Rum. Sci., Bul. Ch. p. et. appl., 1929.

15. Chapman & Mott, The cleaning of coal, London, Chapman & Hall Ltd., 1928.

16. Colev E., Brichetarea cărbunilor romînești. I.R.E., 1934.

17. Colev E,. Contribuții la studiul umidității cărbunilor romînești, I.R.E., 1936.

18. Дешалит Г. И., Курс технологии коксохимического производства, Харьков — Москва, Металлургиздат, 1947.

19. Dorée Ch., Les méthodes de la chimie de la cellulose, Paris, Dunod, 1948.

20. Егоров Н. Н., Дмитриев М. М., Зыков Д. Д., Очистка горючих газов от серы, Москва, Металлургиздат, 1950.

21. Fischer F., Gesammelte Abhandlungen zur Kenntniss der Kohlen, Berlin, 1917—1937, Gebrüder Borntträger Verlag.

22. Ganițchi I., Clasificarea și ardereacombustibililor, I.R.E., 1934.

23. Glund W., Handbuch der Kokerei, Bd. I, II, Halle /Salle 1928.

24. Глузман Д. Д., Эдельман И. И., Контроль коксохимического производства, Москва, Металлургиздат, 1946.

25. Гогин В. Ф., Злотин Л. И., Глубокое охлаждение коксового газа, Госхимиздат, 1947.

26. Гомельский А. З., Аппаратчики коксохимических производств, Харьков — Москва, Металлургиздат, 1949.

27. Gumz W., Kurzes Handbuch der Brennstoff-und Feurungstechnik, Berlin, Springer Verlag, 1942.

28. Жунко В. И., Лаженицын Ю. Б., Основы термической переработки топлива, Ленинград, Гостоптехиздат, 1954.

29. Kegel K., Aufbereitung und Brikettierung. Bd. IV, Halle/Saale 1948.

Scanned with OKEN Scanner

30. Криворучко С. С., Машинист коксовых печей, Харьков — Москва, Металлургиздат, 1949.
31. Кустов Б. И., Коляндр Л. Я., Коксовый газ, Харьков — Москва, Металлургиздат, 1947.
32. Lebedev P. D., Sciukin A. A., Termotehnica industrială (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1951.
33. Лгалов К. И., Соколов Г. А., Халабузарь Г. С., Кафтан С. И., Технология обогрева коксовых печей, Москва, Металлургиздат, 1949.
34. Lowry H. H., Chemistry of Coal utilization, New-York, John Willey & Sons Inc., London, Chapman & Hall Ltd., 1947.
35. Mihailenko A. I., Combustibili şi cuptoare metalurgice (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1951.
36. Мотт Р. А., Уилер Р. В., Качество кокса, Москва, Металлургиздат, 1947.
37. Müller-Graf, Technologie der Brennstoffe, Wien, Deuticke, 1945.
38. Neumann B., Lehrbuch der chemischen Technologie, Berlin, Springer Verlag, 1939.
39. Попутников Ф. А., Покровский М. П., Углебрикетное производство, Москва — Харьков, Углетехиздат, 1951.
40. Potonie R., Einführung in die allgemeine Kohlenpetrographie, Berlin, Bornträger Verlag. 1924.
41. Преображенский П. И., Обогащение углей для коксования, Харьков — Москва, Металлургиздат, 1950.
42. Radmacher W., Die internationale Klassifikation der Steinkohlen. Grundlagen des vorgeschlagenen internationalen Steinkohlenklassifikationssystem, Brennstoff-Chemie, Bd. 35. Heft 9/10, 1954.
43. Schack A., Die industrielle Wärmeübergang, Auflage II, Düsseldorf, Stahleisen M. B. H., Verlag, 1940.
44. Schileru Gr., Epurarea mecanică a cărbunilor, I.R.E., 1935.
45. Stadnikov G., Die Chemie der Kohlen, Stuttgart, Encke Verlag, 1931.
46. Stein Th., Energiewirtschaft, Berlin, Springer Verlag, 1935.
47. Sutermeister E., Chemistry of pulp and paper making, London, 1948.
48. Шемаханов М. М., Сушка и сушилки на обогатительных и углебрикетных фабриках, Москва — Харьков, Углетехиздат, 1950.
49. Шишаков Н. В., Основы производства горючих газов, Москва — Ленинград, Госэнергоиздат, 1948.
50. Thau A., Schwellung von Braun-und Steinkohlen, Halle-Saale, 1927.
51. Thau A., Kohlenschwellung, Halle/Saale, 1938.
52. Thau A., Brennstoffschwellung. Halle/Saale, 1949.
53. Тройб С. Г., Контроль коэффициента избытка воздуха, Свердловск, Металлургиздат, 1955.
54. Цейтлин Н. Г., Михайлов И. Г., Углебрикетное производство, Москва, Углетехиздат, 1950.
55. Ullmann Fr., Enzyklopädie der technischen Chemie, München, Urban & Schwarzenberg 1950—1952.
56. *** Manualul chimistului, Bucureşti, Editura A.G.I.R., 1948.
57. *** Norme pentru aprecierea şi recepţionarea combustibililor solizi: cărbuni, cocs, brichete. Norme şi prescripţii, nr. 10, I.R.E., 1954.

Scanned with OKEN Scanner

III. COMBUSTIBILII LICHIZI

GENERALITĂŢI

Utilizarea din ce în ce mai largă a combustibililor lichizi este o consecinţă a stării lor fizice, datorită căreia aceşti combustibili pot fi transportaţi şi depozitaţi mai uşor decît combustibilii gazoşi sau solizi.

Condiţiile în care are loc arderea combustibililor lichizi sînt, de asemenea, mai avantajoase decît cele ale arderii lemnului sau cărbunilor, chiar cînd ei sînt pulverizaţi. Dar pentru aceasta este necesar ca, prin ardere, combustibilii lichizi să nu lase nici un depozit solid sau vîscos în incinta de ardere. Pentru aceasta, elementele lor constitutive, prin combinare cu oxigenul, trebuie să formeze substanţe volatile în condiţiile obişnuite de evacuare a produselor de ardere.

Substanţele care îndeplinesc aceste condiţii fundamentale sînt hidrocarburile lichide la temperatura atmosferică, şi unii dintre compuşii lor cu oxigenul, sulful sau cu azotul.

Dintre compuşii cu oxigenul pot fi folosiţi avantajos numai cei cu caracter neutru; alcooli, eteri, cetone, şi unele dintre aldehide; acizii organici, avînd o acţiune corodantă asupra metalelor, nu pot fi luaţi în consideraţie [1]). Compuşii cu oxigenul se aprind în general foarte uşor, dar prezintă inconvenientul că puterea lor calorifică este mult mai mică decît cea a hidrocarburilor cu acelaşi număr de atomi de carbon, sau cu volatilitate asemănătoare. Din tabela 1 rezultă că valoarea căldurii de ardere scade în măsura în care proporţia de oxigen creşte (hexanol → alcool izopropilic; alcool butilic → acid butiric).

Compuşii cu sulf degajă, prin ardere, bioxid şi trioxid de sulf, care, în prezenţa apei, au o acţiune puternic corodantă asupra metalelor; de aceea, trebuie evitată, pe cît posibil, rămînerea lor în combustibili.

Compuşii organici cu azot produc, prin ardere, azot, amoniac, compuşi cianici etc. Dat fiind că azotul este o substanţă inertă din punct de vedere al arderii, prezenţa lui în combustibilii lichizi scade valoarea acestora.

În general, se folosesc drept combustibili lichizi mai ales hidrocarburi (din ţiţei şi din gudroane de cărbune) sau amestecuri de hidrocarburi cu compuşi oxigenaţi indiferenţi (produse de sinteză catalitică). Compuşii cu sulf şi cu azot sînt toleraţi doar într-o proporţie neînsemnată (de obicei sub 0,1%).

---

[1]) În unele regiuni tropicale, lipsite de ţiţei şi de gudron de cărbune, se alimentează motoarele Diesel cu uleiuri vegetale (palmier, soia, copra), în care acizii se găsesc esterificaţi sub formă de gliceride.

După proveniența lor, combustibilii lichizi se împart în:

— combustibili lichizi naturali, substanțe care se găsesc în rocele naturale, din care sînt extrase prin mijloace fizice de fracționare;

— combustibili lichizi de sinteză, obținuți prin prelucrarea hidrocarburilor gazoase sau solide, cum și prin sinteza lor din elemente.

Tabela 1. Căldura de ardere a unor substanțe organice

Substanța		Punctul de fierbere (la 760 mm col. mercur), în °C	Căldura de ardere, în kcal/kg
Denumirea	Formula		
Alcool etilic	C_2H_6O	78,4	7 103
Propan	C_3H_8	—42,2	11 950
Alcool propilic . .	C_3H_8O	97,8	8 035
Alcool izopropilic .	C_3H_8O	85,5	7 980
n-Butan	C_4H_{10}	—0,5	11 748
Alcool *n*-butilic . .	$C_4H_{10}O$	117,0	8 620
Acid *n*-butiric . . .	$C_4H_8O_2$	163,5	5 930
n-Pentan	C_5H_{12}	36,0	11 488
Alcool *n*-amilic . . .	$C_5H_{12}O$	137,8	9 020
n-Hexan	C_6H_{14}	68,8	11 546
Hexanol-1	$C_6H_{14}O$	157,2	9 315
Eter diizopropilic . .	$C_6H_{14}O$	68,0	9 440
n-Heptan	C_7H_{16}	98,4	11 490
n-Octan	C_8H_{18}	125,6	11 447
n-Nonan	C_9H_{20}	150,7	11 414

COMBUSTIBILI LICHIZI NATURALI

Combustibilii lichizi naturali sînt amestecuri de hidrocarburi lichide și compuși ai acestor hidrocarburi cu oxigen, sulf și azot, care se extrag prin distilare sau dizolvare din rocile bituminoase numite țiței, șisturi bituminoase sau nisipuri bituminoase.

În aceste amestecuri predomină hidrocarburile cu structuri foarte variate; saturate și nesaturate, aciclice și ciclice. Afară de cazuri excepționale[1]), fracțiunile lichide separate din aceste roci cuprind, în proporție variabilă, hidrocarburi și compuși aciclici saturați (parafine, alcani) cum și compuși ciclici

[1]) v. Constituenții și prepararea combustibililor lichizi; Materia primă.

saturaţi (naftene, cicloalcani) şi nesaturaţi (ciclodlefine, cicloalchene şi aromatice).

În fracţiunile mai puţin volatile (grele) se găsesc şi hidrocarburi mixte cum şi compuşi cu oxigen şi cu sulf, care cuprind mai multe feluri de structuri (de exemplu, aromato-parafine, nafteno-parafine, etc.).

Prin procedee fizice de fracţionare (distilare, extracţie, adsorbţie), ca şi prin procedee chimice de purificare (rafinare), amestecurile lichide extrase din roci sînt separate în fracţiuni cu intervale de fierbere determinate de condiţiile de utilizare.

Din punct de vedere al utilizării lor drept combustibili, aceste amestecuri se separă în următoarele grupe mari de fracţiuni uzuale:

α) *benzine*, care sînt amestecuri de hidrocarburi ce fierb între 35 şi 200°C; arderea lor are loc în stare de vapori, în amestec cu aer rece (aer carburat), în motoare cu explozie;

β) *uleiuri mijlocii sau petroluri*, care sînt amestecuri de hidrocarburi ce fierb între 180 şi 300°C; arderea acestora are loc fie în stare de vapori amestecaţi cu aer preîncălzit, fie în dispozitive de ardere cu fitil;

γ) *motorine*, care sînt amestecuri de hidrocarburi mai grele, cu puncte de fierbere între 250 şi 370°C, şi care ard prin pulverizare în aer puternic preîncălzit în prealabil (motoare cu autoaprindere, Diesel);

δ) *păcuri de ars*, care sînt amestecuri complexe de hidrocarburi şi de compuşi ai lor, cu greutate moleculară mare ($M = 250 - 600$), cu puncte de fierbere înalte (300 — 550°C) şi cu o consistenţă vîscoasă, care poate ajunge pînă la o stare semisolidă; aceste fracţiuni grele sînt arse în stare de particule fine, realizate prin pulverizare sau prin pulverizare însoţită de vaporizare parţială.

Fiecare dintre aceste fracţiuni, fiind formată din substanţe existente în rocile din care a fost separată, are o compoziţie care depinde de natura chimică a materiei prime; din această cauză există benzine, petroluri etc., cu acelaşi interval de fierbere, dar cu proprietăţi fizico-chimice care se deosebesc mult între ele.

COMBUSTIBILI LICHIZI DE SINTEZĂ

Fabricarea combustibililor lichizi din componenţi existenţi în rocile naturale este nesatisfăcătoare în unele privinţe.

Pe de o parte, proporţia naturală a celor 4—5 tipuri de combustibili nu corespunde nevoilor reale (astfel, din ţiţeiuri, prin distilare, se obţin, în medie 20—25% benzină şi 45—55% păcură, deci, aproximativ, de două ori mai multă păcură; nevoile consumului fiind în raport invers, prin satisfacerea cererilor de benzine se creează un balast de păcură); pe de altă parte, proprietăţile fizico-chimice ale produselor obţinute prin simplă fracţionare nu satisfac cerinţele aparatelor moderne care consumă combustibili lichizi; este necesară o transformare chimică a hidrocarburilor existente, în altele cu proprietăţi mai adecvate scopului.

Atît din nevoia de a folosi în mod raţional cantităţile mari de păcură obţinute la distilare şi care nu au nici o utilizare sau au o utilizare cu efect economic mic, cît şi din nevoia de a avea combustibili superiori celor obţinuţi pe cale naturală, s-a recurs la numeroase procedee de sinteză care folosesc ca materie primă, fie fracţiuni de ţiţei, fie cărbune.

Scanned with OKEN Scanner

a) Sinteze din hidrocarburi grele

Principiul acestor metode constă în a rupe moleculele mai mari în altele mai mici, astfel încît să se obţină benzine din păcură, din motorină şi chiar din petrol. Procedeele tehnice bazate pe astfel de *reacţii de scindare* sînt:

α) *Cracarea uşoară a păcurii*, cînd se obţin benzine (într-o proporţie mică) şi motorină, care este apoi supusă unei ruperi mai avansate.

β) *Cracarea propriu-zisă a păcurii sau a motorinei*, operaţie în cursul căreia se produc mai ales reacţii de scindare şi prin care se fabrică benzine (în proporţie mare) şi gaze bogate în hidrocarburi nesaturate; cracarea se poate face fie numai prin acţiunea căldurii, fie prin acţiunea combinată a căldurii şi a unor catalizatori adecvaţi (cracare catalitică).

γ) *Reformarea petrolului sau a benzinelor grele*, prin care aceste fracţiuni sînt supuse unor scindări uşoare şi dehidrogenării; operaţia poate fi condusă termic sau termo-catalitic şi produce benzine cu proprietăţi de ardere superioare acelora ale benzinelor naturale.

b) Sinteze din hidrocarburi uşoare

Gazele obţinute la procesele de cracare şi de reformare, cum şi la alte procese de transformare termică a amestecurilor de hidrocarburi, conţin în proporţie apreciabilă hidrocarburi nesaturate; etenă, propenă, butene şi omologi, care, prin *reacţii de condensare* bi- şi trimoleculară, produc amestecuri de hidrocarburi sau, uneori, chiar hidrocarburi pure, care sînt folosite drept componenţi de bună calitate la prepararea benzinelor.

Procedeele cu aplicaţie industrială largă sînt următoarele:

α) *Polimerizarea catalitică a izobutenei*, operaţie prin care se prepară izooctene, din care, prin hidrogenare, se poate obţine izooctanul, folosit drept combustibil de avion.

β) *Polimerizarea catalitică a fracţiunii* $C_3 + C_4$ din gazele de descompunere termică, pentru prepararea benzinelor.

γ) *Alchilarea termică sau catalitică a olefinelor* din fracţiunea $C_3 + C_4$, operaţie în care, prin condensarea izobutanului cu aceste olefine, se obţine benzină cu proprietăţi superioare de ardere şi de stabilitate chimică.

c) Sinteze din hidrocarburi echivalente

În motoarele cu explozie, hidrocarburile cu atomi de carbon terţiar sau cuaternar ard în condiţii mult mai bune decît hidrocarburile liniare; acestea provoacă fenomenul de detonaţie, care micşorează efectul termic al arderii şi uzează piesele mobile ale motorului într-un timp foarte scurt. De aceea, în motoarele cu raport de compresie mare (peste 5,5 : 1) se ard combustibili care conţin în proporţie mare hidrocarburi nedetonante, în special aromatice şi izoparafine (izoalcani).

Dat fiind că benzinele naturale nu conţin astfel de hidrocarburi în proporţie suficientă, li se adaugă hidrocarburi aromatice (benzen, toluen) şi izoparafine foarte nedetonante (neohexan, triptan şi diverşi izoheptani, izooctan pur sau izoparafine provenite din alchilare), preparate pe cale sintetică. În acest scop se folosesc următoarele procedee de transformare a moleculelor anumitor hidrocarburi, fie prin simplă restructurare (*izomerizare*), fie prin *dehidrogenare* parţială:

Scanned with OKEN Scanner

α) *Izomerizarea fracțiunilor* C_5 *și* C_6 *din gazolină*, pentru a obține amestecuri de izoparafine foarte nedetonante.

β) *Izomerizarea butanului*, cu scopul de a prepara izobutan, care urmează să fie folosit ca materie primă pentru alchilare.

γ) *Dehidrogenarea catalitică a ciclohexanilor*, din care se obțin benzen, toluen, xileni, etc.

δ) *Ciclizarea catalitică a hexanului* sau a unora dintre heptani, pentru a prepara hidrocarburi aromatice monociclice.

d) Sinteze din elemente

Amestecurile de hidrocarburi lichide se prepară și din gudroanele de cărbune, care sînt obținute la incarbonizarea acestuia la temperaturi joase sau la temperaturi înalte. După separarea substanțelor bazice și acide din gudron rămîn uleiuri neutrale, care servesc în parte la prepararea de combustibili de motoare sau de focare.

Din cărbuni nu se prepară prin incarbonizare decît o cantitate neînsemnată din combustibilii lichizi necesari. Din ei se pot prepara, însă, astfel de produse, în cantități foarte mari, prin sinteză elementară. Se practică numeroase procedee de sinteză a hidrocarburilor din cărbune, dar ele se reduc la două procedee de bază:

α) *Procedeul termic de hidrogenare a cărbunelui*, în care, la temperaturi și presiuni înalte (400—500°C și 150—200 at), cărbunele se combină direct cu hidrogenul, producînd un amestec foarte eterogen de hidrocarburi, asemănător țițeiului.

β) *Procedeul catalitic de sinteză a hidrocarburilor din gaz de apă*; se arde cărbunele cu aer insuficient, în prezența vaporilor de apă, și se formează un amestec în proporție variabilă de oxid de carbon și hidrogen; acest amestec, sub influența unor catalizatori, produce un amestec de hidrocarburi, alcooli, cetone, acizi etc., din care, prin fracționare, se separă benzine, motorine și combustibili de focare.

e) Sinteze de alcooli

Alcoolul etilic are bune proprietăți de ardere și este folosit, în unele țări industriale, drept component (circa 10%) pentru prepararea benzinelor octanice. Alcoolul se prepară industrial din acetilenă, prin fermentația unor zaharuri inferioare și prin zaharificarea lemnului.

PROPRIETĂȚILE SPECIFICE ȘI METODELE CURENTE DE ANALIZĂ

DISPOZITIVE DE ARDERE

În procesul de ardere, combustibilii lichizi se găsesc în stare de vapori sau în stare lichidă fin divizată.

Dispozitivele de ardere sînt astfel construite, încît în ele să se poată realiza vaporizarea premergătoare aprinderii hidrocarburilor. După scopul pentru care sînt construite (generatoare de energie mecanică, de lumină sau

de căldură) şi după modul cum se face aprinderea şi arderea combustibilului lichid, dispozitivele de ardere se pot clasifica astfel:

după criteriul „*aprindere*":
— dispozitive cu aprindere de la exterior,
— dispozitive cu autoaprindere;
după criteriul „*ardere*":
— dispozitive cu ardere continuă,
— dispozitive cu ardere discontinuă (evoluţie ciclică);
după criteriul „*presiune*":
— dispozitive cu presiune înaltă, uniformă sau variabilă, folosită pentru producere de energie;
— dispozitive cu regim de presiune atmosferică.

Prin combinarea acestor criterii s-au creat mai multe tipuri posibile de dispozitive, dintre care cele mai importante sînt indicate în tabela 2. Fiecărui tip de mecanism sau de arzător simplu îi corespunde un anumit fel de combustibil.

Tabela 2. Clasificarea dispozitivelor de ardere

Dispozitive de ardere	Scopul arderii	Aprinderea		Arderea		Presiunea		
		izvor exterior	auto-aprindere	continuă	intermitentă	mărimea, în at	cu sau fără utilizare	raport de compresie în camera de ardere
Motor cu explozie, cu benzină	energie mecanică	+			+	<10	+	4,5:1 ... 7,5:1
Motor cu explozie, cu petrol	energie mecanică	+			+	< 6	+	2,5:1... 4,0:1
Motor cu autoaprindere, rapid	energie mecanică		+		+	> 20	+	18:1... 25:1
Motor cu autoaprindere, lent	energie mecanică		+		+	> 20	+	
Turboreactor	energie mecanică	+		+			+	
Turbocompresor	energie mecanică	+		+			+	
Arzător cu fitil	lumină şi căldură	+		+		atmosferică	—	
Arzător cu focar	căldură	+		+		atmosferică	—	

Scanned with OKEN Scanner

CRITERII GENERALE DE APRECIERE A COMBUSTIBILILOR LICHIZI

Alegerea unui combustibil lichid pentru un anumit dispozitiv de ardere se face pe baza următoarelor criterii: a) starea fizică, b) condiţiile de vaporizare, c) condiţiile de ardere şi d) acţiunea lui asupra materialului din care este construit dispozitivul.

a) Starea fizică a combustibilului

Atît pentru depozitarea, cît şi pentru condiţiile de funcţionare a dispozitivului de ardere este necesar să se cunoască consistenţa combustibilului lichid, respectiv viscozitatea şi tensiunea lui superficială, proprietăţi de care depinde modul cum curge lichidul în conductele de alimentare.

De asemenea, avînd în vedere că un astfel de combustibil trebuie să rămînă lichid în condiţiile de depozitare şi de alimentare, folosirea lui depinde şi de temperatura la care devine solid sáu pseudosolid[1]), temperatură care trebuie să fie mai joasă decît temperaturile la care se fac depozitarea şi alimentarea.

Tot aşa, pentru ca lichidul să circule nestînjenit prin conductele de alimentare şi prin ajutajele dispozitivelor de ardere, este necesar ca secţiunea lor de trecere (calibrele) să rămînă neschimbată; pentru aceasta, lichidul nu trebuie să conţină substanţe care se pot depune în interiorul acestor conducte, cum sînt suspensiile minerale (pulbere), apa (mai ales cristalele microscopice de ghiaţă), compuşii de oxidare (gumele din benzine, asfaltenele din combustibilii Diesel, răşinile din fitiluri etc.), cum şi compuşii de polimerizare (carboidele solide, insolubile, din păcura de ars.).

b) Condiţiile de vaporizare

Pentru a asigura aprinderea unui lichid este necesară existenţa vaporilor în atmosfera care îl înconjură. Volatilitatea, care este funcţie directă de temperatură şi care determină condiţiile de iniţiere a arderii, este apreciată în practică prin măsurarea inflamabilităţii (punctul de inflamare), a tensiunii de vapori la anumite temperaturi, sau prin cercetarea curbei de distilare (distilare fracţionată).

c) Condiţiile de ardere şi efectul termic

În dispozitivele cu ardere intermitentă (v. tabela 2), adică în motoarele cu piston, procesul de ardere nu este uniform pentru orice combustibil. Chiar dacă starea fizică şi volatilitatea a doi combustibili de motoare sînt identice, efectul termic şi cel mecanic pot fi totuşi foarte diferite, cînd compoziţia chimică a combustibililor este diferită.

Aprinderea combustibililor lichizi, ca şi viteza lor de ardere, diferă de la o clasă de hidrocarburi la alta; în general, parafinele şi olefinele liniare se aprind uşor şi ard repede (reacţii nestînjenite, în lanţ), cicloparafinele se aprind greu,

[1]) Amestec de substanţe propriu-zis solide (parafine sau izoparafine cristalizate) cu substanţe lichide foarte vîscoase. Exemple: păcura parafinoasă la temperatura atmosferică, combustibilul de motoare de avion la temperatura de — 50 pînă la — 60°C.

Scanned with OKEN Scanner

dar ard repede, pe cînd aromaticele, izoparafinele şi izoolefinele se aprind greu şi au o viteză de ardere relativ foarte mică. Din cauza acestor deosebiri de comportare la ardere, combustibilii de motoare pot produce fenomene de *detonaţie*.

Nedetonanţa, adică însuşirea pe care o au aceşti combustibili de a împiedica, într-o măsură mai mică sau mai mare, producerea detonaţiei, este un parametru caracteristic, necesar pentru aprecierea valorii acestor combustibili.

În dispozitivele de ardere continuă, arderea nu este totdeauna constantă, deoarece, după cîtva timp de la aprindere, se produc, fie în masa combustibilului, fie în ajutajele dispozitivelor de ardere, anumite schimbări, care determină modificarea condiţiilor de ardere. Astfel, în cazul dispozitivelor cu ajutaj de injecţie (camera de ardere a turboreactoarelor, capul injectorului la arzătoarele cu focar) se produc prin încălzire, înainte de vaporizare sau gazificare, anumite reacţii de condensare moleculară[1]), care duc la formarea compuşilor asfaltici şi carboidici; aceştia se depun treptat în ajutaje, obstruîndu-le, ceea ce provoacă o micşorare a intensităţii arderii.

De asemenea, în cazul dispozitivelor de ardere cu fitil, viteza de ascensiune în capilarele textile nefiind aceeaşi pentru toate hidrocarburile, în masa combustibilului lichid se produce o sărăcire în componenţii cu forţă ascensională mai mare şi o concentrare în componenţii contrari. Datorită acestei variaţii a compoziţiei combustibilului are loc şi o variaţie a proprietăţilor de ardere, şi deci a efectului termoluminos.

Natura chimică a combustibilului influenţează modul cum se produce arderea în ambele categorii de dispozitive; de aceea, compoziţia chimică, determinată analitic în diferite moduri (proporţia în care se găsesc clasele de hidrocarburi, punctul de anilină, cifra de gudron, cărbune Conradson, antidetonanţa), constituie un criteriu fundamental de apreciere.

Efectul termic se stabileşte fie prin calcul (prin determinarea puterii calorifice), fie experimental (prin încercări în aparate etalon).

d) Acţiunea asupra materialului de construcţie al dispozitivelor

Există substanţe volatile combustibile care nu pot fi întrebuinţate drept combustibili lichizi în vreunul dintre dispozitivele enumerate, deoarece au o acţiune destructivă[2]) asupra materialelor din care este construit dispozitivul. Astfel de substanţe sînt:

— substanţe organice cu caracter acid (acizi graşi, acizi naftenici, fenoli);

— compuşi alchilici cu sulf, care au caracter acid (SO_2, H_2S, mercaptani) sau care, în timpul depozitării sau al arderii, pot produce compuşi cu caracter acid (sulfuri şi disulfuri organice); aceşti compuşi sînt oleofili şi se găsesc de obicei în bitumine;

— acizi minerali sau anhidride acide (HCl, H_2SO_4, SO_3, H_3PO_4 etc.), săruri minerale hidrolizabile (cloruri de magneziu şi calciu), cum şi alcalii, care pot rămîne în combustibilii lichizi ca urmare a prelucrării.

Prezenţa unor astfel de substanţe în combustibili trebuie, pe cît posibil, evitată, admiţîndu-se de la caz la caz, numai în proporţii limitate.

---

1) În tehnica arderii, fenomenul este cunoscut sub numele de „cocsare".
2) Coroziune sau eroziune, sau ambele laolaltă.

PROPRIETĂŢILE PARTICULARE ALE COMBUSTIBILILOR LICHIZI ŞI METODELE DE DETERMINARE

a) Combustibili uşori pentru motoarele cu explozie

Din această grupă de combustibili fac parte benzinele, care sînt mai volatile (mai „uşoare") pentru motoarele de avion, şi mai puţin volatile (mai „grele") pentru motoarele de automobil sau pentru cele stabile.

α) **Puritatea**. Benzina de motor trebuie să fie limpede şi incoloră, lipsită de apă şi de orice suspensie; stabilirea acestei proprietăţi se face prin proba de determinare a culorii (STAS 34-49) şi prin determinarea conţinutului în apă (STAS 24-50).

β) **Fluiditatea**. Pentru ca benzina să rămînă lichidă şi omogenă în tot timpul funcţionării motorului, este necesar ca ea să nu conţină componenţi care să congeleze sau să se separe din masa combustibilului (fie ca lichid, fie în formă de cristale) la temperatura cea mai joasă de regim. În cazul benzinelor de avion, care se răcesc uneori chiar la −50°C, este indicat să se limiteze conţinutul în benzen (p.t. = +5,8°C), astfel încît, chiar la −60°C, benzina să nu se tulbure prin apariţia de cristale[1]). Determinarea punctului de congelare se face după STAS 39-49.

În cazul benzinelor pentru automobil, această condiţie nu este necesară, deoarece, la circa −35°C (temperatura cea mai joasă posibilă în acest caz), benzenul, în proporţia în care se găseşte de obicei în benzinele naturale şi sintetice, rămîne dizolvat în masa celorlalte hidrocarburi.

γ) **Depunerile de substanţe răşinoase (gume)**. Benzina nu trebuie să conţină substanţe care în prezenţa, în proporţie mare, a oxigenului ar putea produce compuşi răşinoşi, insolubili în benzină. Astfel de substanţe sînt olefinele arborescente, cum şi dienele (în special cele cu duble legături conjugate).

Benzinele provenite din ţiţei prin distilare sînt rezistente la acţiunea oxigenului şi nu formează sedimente de gume, oricît de lungă ar fi durata de depozitare. În benzinele de cracare, însă, numai după cîteva zile de la producerea lor, se constată prezenţa gumelor, dacă se evaporă pînă la sec o cantitate de benzină într-o capsulă de porţelan sau într-un pahar de sticlă. Determinarea conţinutului în gume existente în benzină se face după metoda indicată în STAS 49-49 (metoda de determinare a gumelor actuale).

Dacă evaporarea se face în prezenţa unui catalizator de oxidare (cupru, săruri de mangan sau de cobalt), se grăbeşte fenomenul de oxidare a dienelor şi a celorlalte hidrocarburi uşor oxidabile, existente în benzină, astfel încît cantitatea de gume rămasă după evaporare (în prezenţa catalizatorilor) este mult mai mare.

Determinarea cantităţii acestor gume (gume potenţiale) se face cîntărind reziduul gumos rămas, după evaporarea a 100 cm³ benzină, într-o capsulă de cupru (metoda STAS 314 49).

Specificaţia calitativă pentru benzina de automobil prevede o limită superioară a conţinutului în gume actuale (10 mg la 100 cm³).

Pentru benzina de avion, specificaţia este mai riguroasă; benzina trebuie să fie practic lipsită de gume (maximum 2 mg la 100 cm³), iar tendinţa ei de a se oxida trebuie să fie cît mai mică (5 — 8 mg la 100 cm³ gume potenţiale).

Stabilitatea chimică a benzinelor, adică rezistenţa lor la acţiunea polimerizantă a oxigenului, se poate cunoaşte prin determinarea perioadei de induc-

[1]) Benzinele de avion se prepară, de obicei, nu cu benzen, ci cu toluen (p.t. = − 95° C) sau cu unii dintre xileni.

ţie. Aceasta este intervalul de timp, exprimat în minute, în care o benzină, încălzită la 100°C într-o atmosferă de oxigen, la presiunea de 7,5 kgf/cm², începe să se oxideze. După STAS 312-49, determinarea se face într-un vas metalic rezistent, închis ermetic; momentul cînd începe oxidarea este indicat de scăderea presiunii (intrarea oxigenului în reacţie cu dienele din benzină).

Benzinele de distilare sînt foarte rezistente la oxidare; perioada lor de inducţie depăşeşte cu mult 720 min. Inducţia benzinelor de cracare se produce, însă, mult mai repede şi, pentru benzinele considerate stabile, ea atinge de abia durata de 240 min.

Specificaţiile calitative pentru benzinele de automobil prevăd o perioadă de inducţie de minimum 240 min, de unde rezultă că ele pot fi depozitate timp de aproximativ şase luni, fără ca gumele formate să depăşească limita admisă (10 mg la 100 cm³).

În cazul benzinelor de avion, perioada de inducţie trebuie să fie cel puţin 800 min. Această condiţie face imposibilă utilizarea benzinelor de cracare la prepararea combustibililor de avion.

Pentru îmbunătăţirea proprietăţilor de stabilitate a benzinelor, li se adaugă substanţe antioxidante (inhibitori de oxidare), care se combină mai uşor cu oxigenul decît hidrocarburile şi formează substanţe oxidate, solubile în benzină şi nu compuşi gumoşi ce se depun.

δ) **Distilarea fracţionată**. Arderea în motoare nu are loc în condiţii uniforme; pornirea motorului, mersul în sarcină normală sau în suprasarcină, funcţionarea în timpul iernii sau verii impun motorului o anumită flexibilitate, care îi este caracteristică.

Pentru aceasta, motorul are nevoie de un combustibil, cu proprietăţi de vaporizare potrivite fiecărui tip de motor; în acest scop, el trebuie să cuprindă fracţiuni cu volatilitate mare, medie şi mică, într-o anumită proporţie. Determinarea proporţiei respective se face prin distilare fracţionată (metoda STAS 36-50).

Cum benzina trebuie să se vaporizeze uşor şi complet la trecerea aerului prin carburator, este necesar ca intervalul de temperatură a distilării fracţionate să fie cît mai coborît. Începutul distilării nu trebuie să fie, însă, sub 40°C, pentru a evita o gazificare timpurie chiar în conductele de alimentare ale motorului, ceea ce ar avea ca urmare formarea „dopurilor de vapori", care întrerup alimentarea.

Asigurarea pornirii motorului rece, după circa 5 — 10 rot, se realizează dacă benzina îndeplineşte condiţia ca temperatura t_{10}, la care distilă 10%, să fie în următoarea relaţie cu temperatura t a mediului ambiant:

$$t_{10} \leqslant 1{,}25\ (59 + t).$$

Atît timp cît motorul este încă rece, el nu poate da puterea maximă. Dat fiind însă că vehiculele şi, în special, automobilele trebuie să poată da, în cîteva minute, performanţele de regim, benzinele de avion şi de automobile trebuie să conţină fracţiuni volatile într-o astfel de proporţie, încît amestecul carburant să fie suficient de bogat. Măsura în care această condiţie este îndeplinită este arătată de gradul de volatilitate al fracţiunilor uşoare, care reprezintă circa 35%, în volum, din benzină. Ca indicaţie se dă relaţia:

$$t_{35} \leqslant 64{,}5 + 1{,}5t$$

în care: t_{35} este temperatura la care distilă 35%;

t — temperatura amestecului carburant.

Scanned with OKEN Scanner

De aici rezultă că, cu cît temperatura mediului ambiant este mai mică, cu atît benzina trebuie să fie mai volatilă, adică temperatura la care distilă 35% să fie mai joasă. Pentru cazurile extreme (geruri mari de noapte), benzina ar trebui să fie atît de volatilă, încît, dacă temperatura ar crește (mijlocul zilei), ea să nu producă „dopuri de vapori". Pentru a evita astfel de fenomene. în cazul motoarelor care funcționează în regimuri foarte variate, se folosește, la pornire, o benzină mult mai ușoară.

Indicații asupra capacității unei benzine de a asigura o funcționare regulată, în regim normal de mers, și o creștere rapidă a vitezei motorului, sînt date de temperatura la care distilă 50%. Această temperatură t_{50} trebuie să fie:

între 100 și 115°C, la benzinele de avion;
sub 150°C, la benzinele de automobil, tip vară;
sub 140°C, la benzinele de automobil, tip iarnă,

Temperatura t_{50} poate fi stabilită, în general, prin relația:

$$t_{50} = t + 150°C,$$

în care t este temperatura aerului de alimentare a motorului.

Standardele R.P.R. prevăd, pentru benzina de avion $t_{50} = 100°C$ (STAS 43-49, tip A și tip B); pentru benzinele de automobil, STAS 176-49 limitează t_{50} la 100°C.

Standardele sovietice limitează valoarea lui t_{50} la maximum 105°C, pentru toate benzinele de avion (GOST 1012-46 pentru benzinele cu mărcile B 95/130, B 95/115, B 92/1?0, B 89 și B 70, al căror component de bază este o benzină de distilare a țițeiului, și GOST 3784-48 pentru benzinele cu mărcile B 100/130 și B 95/130, avînd drept component de bază benzine catalitice). Pentru benzinele de automobil obișnuite, valoarea lui t_{50} trebuie să fie sub 145°C (GOST 2084-48, benzinele cu mărcile A 66 și A 70), iar pentru benzina de automobil A 74[1]), t_{50} trebuie să fie sub 105°C.

Benzinele trebuie să se evapore complet în curentul de aer de carburație. Dacă ele conțin componenți greu volatili, fie chiar în mică proporție[2]), aceștia sînt antrenați în stare lichidă sub formă de ceață, nu se vaporizează în cilindru, ci se dizolvă în pelicula de ulei de pe cilindru și segmenți și, treptat, diluează („subțiază") uleiul din carter. Pentru a evita această diluare, care depinde și de turația motorului și care periclitează ungerea lui, este necesar ca intervalul de distilare a benzinelor să fie limitat.

Ca indicație se dă t_{90}, adică temperatura la care distilă 90% din benzină. Relația dintre t_{90} și t, temperatura minimă a aerului de alimentare a motorului, este următoarea:

t	t_{90}
— 20°C	177°C
— 10°C	189°C
0°C	200°C

În cazul benzinelor de avion, care pot fi folosite și la temperaturi sub — 40°C, se limitează valoarea lui t_{90} la maximum 145°C. După standardele R.P.R., t_{90} trebuie să fie inferior temperaturii de 150°C, în cazul benzinelor de avion (STAS 43-49).

Standardele sovietice stabilesc: 145°C pentru toate benzinele de avion (GOST 1012-46; 3784-48 și 3737-47), 195°C pentru benzinele de automobil

[1]) Această benzină se consumă în motoarele ZIS-110, cu raport de compresie mare.
[2]) Despre aceste benzine se spune că au „coadă de distilare".

Scanned with OKEN Scanner

obișnuite A 66 și A 70 și 165°C pentru benzina de automobil specială A 74 (GOST 2084-48).

O altă indicație asupra comportării benzinelor în motoare este dată și de punctul final de distilare, care trebuie să fie de maximum 205°C la benzinele de automobil[1]) și de maximum 180°C la benzinele de avion[2]).

Dacă se cunosc condițiile de temperatură la care funcționează motorul, se poate stabili curba de distilare a combustibililor adecvați. Din relațiile arătate mai sus reiese că benzinele sînt cu atît mai potrivite pentru o pornire ușoară și pentru o rapidă aducere a motorului la sarcina maximă, cu cît sînt mai volatile. Tendinței de a „ușura" benzinele peste o anumită limită i se opun, însă, pe de o parte, inconvenientul formării de amestecuri carburante prea bogate și a „dopurilor de vapori", iar pe de altă parte, micșorarea neeconomică a resurselor de benzină de motoare. În adevăr, „ușurarea" benzinelor, care ar putea determina construirea de motoare mult mai eficace decît cele actuale, duce la împuținarea cantității de benzină adecvată acestor motoare, provocînd un balast de fracțiuni grele.

ε) **Tensiunea de vapori**. Tendința de evaporare a componenților unei benzine se determină prin presiunea pe care o exercită vaporii acesteia cînd este încălzită la temperatura de 37,8°C (100°F), într-un aparat standardizat (bomba Reid, metoda STAS 121-49).

Tensiunea de vapori se exprimă în mm col. mercur și dă indicații atît asupra tendinței pe care o au benzinele de a forma „dopuri de vapori", cît și asupra pierderilor probabile prin evaporare la transport și la depozitare.

Tendința de a forma dopuri de vapori constituie un mare inconvenient, mai ales la motoarele de avion, deoarece, la zborul la altitudine și la sarcini mari, pe lîngă efectul creșterii temperaturii, prin supraîncălzirea motorului, se produce și o scădere a presiunii atmosferice.

In aceste condiții, temperatura t_v, la care se produc dopuri de vapori, este dată de următoarea formulă empirică:

$$t_v = \frac{t_{10} - 282 \lg h - 238}{4{,}45 - \lg h}, \qquad (1)$$

în care: t_{10} este temperatura la care distilă 10% din benzină (STAS 36-50);

h — presiunea atmosferică la altitudinea de zbor, în mm col. mercur.

Temperatura t_v poate fi determinată și în funcție de tensiunea vaporilor de benzină (STAS 121-49), cu ajutorul relației:

$$t_v = 126{,}1 - 77{,}7 \lg \frac{147 \cdot P_5}{h}, \qquad (2)$$

în care:

P_5 este tensiunea vaporilor de benzină, în mm col. mercur;

h — presiunea atmosferică, în mm col. mercur.

Standardele romînești în vigoare prevăd, pentru benzina de avion (STAS 43-49) tip A (72/90) și tip B (70/85), tensiuni de maximum 350, respectiv de maximum 390 mm col. mercur, pentru benzina de automobil (STAS 176-49) tip A (C.O. 66) se admite o tensiune de maximum 500 mm col. mercur iar pentru benzina de automobil tip B (C.O. 60) vara 450 mm col. mercur și iarna 475 mm col. mercur.

---

[1]) După STAS 176-49, punctul final este de maximum 200°C; după GOST 2084-48, el este de maximum 205°C, respectiv de 180°C.

[2]) După STAS 43-49, punctul final este de maximum 170°C; după GOST 1012-46, GOST 3784-48 și GOST 3737-47, el este de maximum 180°C.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru benzinele de avion, standardele sovietice limitează tensiunea de vapori la maximum 360 mm col. mercur în cazul combustibililor avînd drept component de bază benzină de distilare a ţiţeiului (GOST 1012-46); pentru combustibilii care conţin benzine catalitice, tensiunea are şi o limită inferioară, trebuind să fie cuprinsă între 240 şi 360 mm col. mercur (GOST 3784-48).

ζ) **Comportarea la arderea în motor.** Cea mai mare parte dintre motoarele cu benzină funcţionează după ciclul termodinamic Otto, a cărui formă ideală este reprezentată în fig. 1 (înşirare de evoluţii *0-1-2-3-4-1-0*). Din cauza întîrzierilor inerente în funcţionarea mecanismelor de admisie a amestecului carburant, a aprinderii şi a evacuării gazelor de ardere, trecerea de la o evoluţie la următoarea se face treptat şi ciclul real se deosebeşte de cel ideal (suprafaţa haşurată).

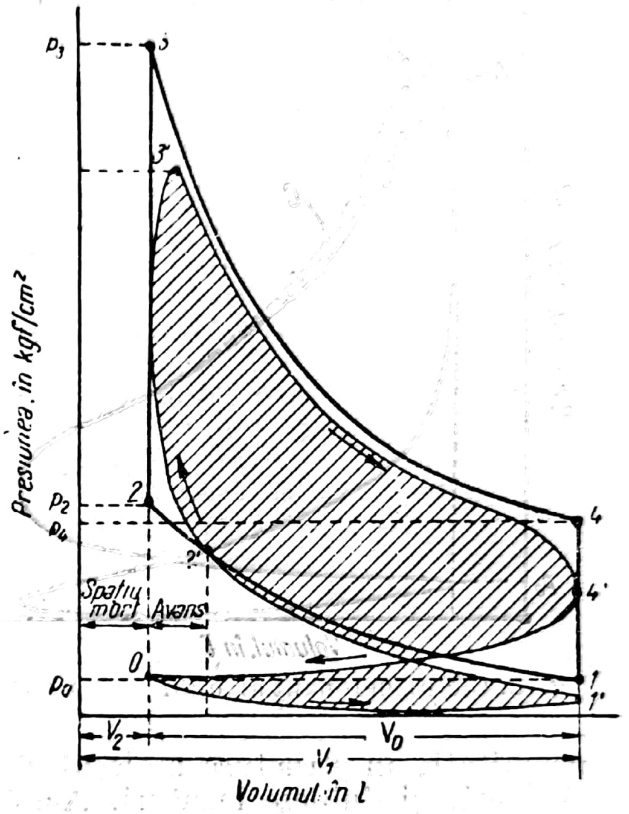


Fig. 1. Ciclul real nedetonant al unui motor Otto.

În ciclul real, arderea combustibilului se face la sfîrşitul cursei de compresie (*1-2*); ea începe cînd manivela volantului, în mişcarea sa circulară, face un unghi de 30 — 10° cu axa cilindrului şi continuă pînă la maximum 1 — 2° din cursa de detentă (*2-3-4*).

Prin această aprindere înainte de sfîrşitul compresiei („avans") se asigură arderea completă a combustibilului deoarece viteza de ardere este de obicei mai mică decît viteza de mişcare a pistonului, astfel încît s-ar putea întîmpla ca nu toată cantitatea de combustibil carburat să aibă timp să ardă. De aceea, cînd turaţia motorului creşte, este necesar, uneori, să se mărească avansul, adică să se producă aprinderea la un unghi mai mare al manivelei.

1. *Arderea detonantă.* Această evoluţie ciclică normală are drept consecinţă o funcţionare neîntreruptă şi liniştită a motorului, caracterizată printr-un zgomot uniform. Uneori acest zgomot este însoţit de bătăi sacadate periodic ale pieselor în mişcare, mai ales ale tacheţilor. Acest fenomen se numeşte „detonaţia motorului" şi este caracterizat printr-un ciclu termodinamic deformat (fig.2). Ciclul detonant, spre deosebire de ciclul real nedetonant, nu are forme curbe continue în evoluţiile de compresie şi de detentă, ci linii frînte, care reprezintă discontinuităţi în ardere.

Detonaţia motorului duce la micşorarea randamentului termic (suprafaţa determinată de ciclul detonant este mai mică decît aceea a ciclului real nedetonant) şi, prin loviturile sacadate care, din cilindru, se transmit la bielă, arbore motor, lagăre etc., provoacă o deteriorare rapidă a motorului.

Cauzele detonaţiei sînt de natură chimică şi pot fi explicate prin condiţiile de ardere, care, în acest caz, nu sînt adecvate funcţionării motorului.

Arderea hidrocarburilor se face prin reacţii înlănţuite de oxidare, care degradează treptat molecula pînă la bioxid de carbon şi apă. La baza acestor re-

acţii stă, pe de o parte, descompunerea hidrocarburilor, care se dehidrogenează sau pierd radicali ($CH_3\cdot$ şi, în general, $R-CH_2\cdot$), iar, pe de altă parte, activarea moleculei de oxigen ($O=O$), care trece în forma peroxidică activă ($-O-O-$). Din aceste două tipuri de substanţe active (radicalii de hidrocarbură şi oxigenul peroxidic) rezultă pe rînd: peroxidul hidrocarburii ($R-CH_2-O-O-$), hidroperoxidul corespunzător ($R-CH_2-OOH$), apoi aldehida hidrocarburii ($R-CH\cdot O$) şi apă, şi, în sfîrşit, hidrocarbura degradată ($R-H$) şi oxid de carbon. Această hidrocarbură degradată se dehidrogenează la rîndul ei, dă naştere la un nou radical ($R\cdot$), care reia ciclul de reacţii, continuînd astfel lanţul pînă la metan (CH_4) şi, de aici, la bioxid de carbon şi apă. Moleculele de oxid de carbon şi atomii de hidrogen desprinşi, oxidîndu-se mai departe, formează produsele finale ale arderii: bioxid de carbon şi apă.

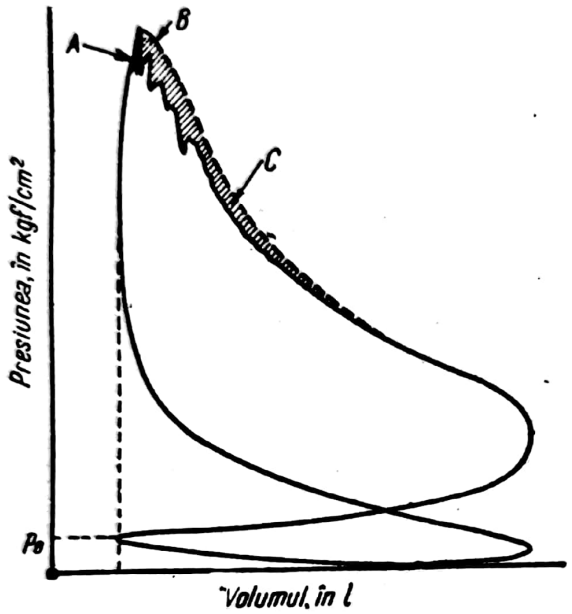


Fig. 2. Ciclul detonant al unui motor Otto.

Reacţiile de oxidare în lanţ degajă cantităţi de căldură care se adună şi care activează în ritm accelerat reacţiile, fapt ce are ca urmare o creştere corespunzătoare a vitezei de ardere.

Reacţiile în lanţ sînt stînjenite (oprite sau întîrziate) de discontinuităţi, în structura moleculară, cum sînt atomii de carbon terţiari sau cuaternari, şi dublele legături. Aceste forme de legături moleculare sînt mai termorezistente[1]) decît legătura simplă a carbonului primar sau secundar ($-CH_3$ sau $-CH_2-$); pentru a le desface este necesară o cantitate de energie de activare de două-trei ori mai mare decît la catenele simple ale parafinelor, ceea ce are ca urmare un timp mai îndelungat de absorbţie a căldurii.

În cazul hidrocarburilor ciclice nesubstituite (ciclopentan, ciclohexan, iclohexen, benzen) sau cu catene laterale scurte (metil-ciclohexen, toluen, xileni etc.), arderea se iniţiază foarte greu, deoarece reacţia în lanţ nu poate începe decît după ce ciclul a fost rupt. Aceasta provoacă o întîrziere a iniţierii reacţiei. În ce priveşte hidrocarburile ciclice cu catene mai lungi (etil-ciclopentan, izopropil-benzen, dietil-benzen), acestea ard în două sau în mai multe etape; reacţia se iniţiază prin arderea catenelor parafinice, şi apoi, după o întîrziere în care se activează structura ciclică, reacţia reîncepe prin ruperea ciclului (cu sau fără oxidare parţială: producere de alcooli ciclici sau fenoli) şi prin oxidarea în lanţ a catenei produse prin rupere.

Urmează de aici că arderea hidrocarburilor se iniţiază mai uşor sau mai greu şi că ea decurge mai repede sau mai lent, după natura lor chimică.

---

1) Energia de legătură în moleculele hidrocarburilor este:
$C-C$... 58,6 kcal/mol;
$C=C$...100,0 kcal/mol;
$>C<$... 115,0 kcal/mol.

Pentru o bună funcționare a motorului este necesar ca durata de inițiere a aprinderii (inducția arderii) și viteza de ardere să fie sincronizate cu mersul motorului, respectiv cu avansul de aprindere și cu viteza pistonului. Această sincronizare se produce cînd în cilindru durata de ardere, adică timpul care trece din momentul în care s-a produs scînteia de aprindere și pînă cînd a ars toată cantitatea de vapori carburanți, este egală cu timpul necesar pistonului pentru a completa cursa de compresie, de la unghiul avansului de aprindere pînă la punctul mort. În acest caz, arderea se produce treptat, viteza frontului flacării fiind practic egală cu viteza medie a pistonului în această porțiune a cursei (15—30 m/s).

O astfel de ardere se produce cînd combustibilul este format din hidrocarburi care se oxidează treptat, cum sînt hidrocarburile aromatice, izoparafinele și izoolefinele. Dacă, însă, combustibilul conține mai ales hidrocarburi liniare, arderea se produce prin reacții înlănțuite , neîntrerupte, a căror viteză crește în progresie geometrică; dat fiind că spațiul de desfășurare a fenomenului este cilindrul care are o secțiune uniformă, viteza de propagare a flăcării crește și ea în același mod.

Din cauza creșterii rapide a vitezei de ardere, care atinge 2 500 m/s, se produce, prin reflexie[1]), o undă cu frecvență mare (5 000—9 000 per/s), care se transmite în toată masa de gaze și vapori, provocînd autoaprinderea unora dintre molecule, chiar înainte ca ele să fie atinse de frontul flăcării. Se produc, astfel, centre de aprindere explozivă în toată masa amestecului gazos, care fac ca durata de ardere să fie mai scurtă decît durata mișcării pistonului în completarea cursei de compresie.

Astfel, din cauza duratei prea mici a arderii și a neregularității ei provocate de explozii spontane și dezordonate, se produc discontinuități în evoluția ciclică, atît în perioada de aprindere (fig. 2, *A*), cît și la finele cursei de compresie (fig. 2, *B*), care împreună constituie fenomenul de „detonație".

Intensitatea cu care se produce acest fenomen variază în limite foarte largi, de la zvîcnituri imperceptibile în perioada de aprindere (fig. 2, zona *A*), care pot fi observate numai cu ajutorul diagramelor înregistrate, și pînă la bătăi ample, care pun în vibrație întregul motor, putînd duce la deteriorarea lui. Intensitatea detonației depinde, în primul rînd, de natura chimică a combustibilului, dar este influențată într-o măsură apreciabilă atît de condițiile fizice în care are loc arderea, cît și de construcția motorului.

T e m p e r a t u r a a m e s t e c u l u i c a r b u r a n t. Creșterea temperaturii aerului de carburație mărește intensitatea detonației unui motor, sau, eventual, o provoacă cînd ea nu există. Aceasta se datorește măririi indirecte a temperaturii la finele compresiei, ceea ce înlesnește autoaprinderile.

R a p o r t u l c r i t i c d e c o m p r e s i e. Creșterea raportului de compresie ε[2]) duce la mărirea presiunii maxime și a presiunii medii și, deci, la mărirea puterii de utilizare[3]). Creșterea raportului de compresie duce, de

---

[1]) Fenomenul este asemănător formării undelor sonore cu noduri, în tuburile închise.

[2]) $\varepsilon = V_1 : V_2$, adică raportul dintre volumul cilindrului, la punctul mort inferior, și spațiul mort.

[3]) $$N_e = \frac{p_e \cdot A \cdot s \cdot n}{60 \cdot 75},$$

unde: N_e este puterea de utilizare, în CP;
p_e — presiunea medie, în kgf/cm²;
A — suprafața pistonului, în cm²;
s — lungimea cursei, în m;
n — turația, în rot/min.

Scanned with OKEN Scanner

asemenea, la reducerea consumului specific de combustibil şi la micşorarea temperaturii de evacuare a gazelor de ardere, deci la cruţarea materialului. În tabela 3 este arătată dependenţa dintre aceste caracteristice şi raportul de compresie, în cazul unui motor cu opt cilindri, care a funcţionat pe rînd cu trei capete diferite (pentru $\varepsilon = 5{,}2$, apoi 6,0 apoi 7,0). Cifrele caracteristice sînt date pentru trei turaţii (1 000, 2 000 şi 3 000 rot/min). De aici rezultă că este indicat ca motorul să funcţioneze cu un raport de compresie ε cît mai mare. Aceasta se poate realiza la construcţia motorului, aşa cum se întîmplă

Tabela 3. Influenţa raportului de compresie asupra arderii în motoare

Turaţia, în rot/min	1 000			2 000			3 000		
Raportul critic de compresie $\varepsilon = V_1 : V_2$	5,2	6,0	7,0	5,2	6,0	7,0	5,2	6,0	7,0
Puterea dezvoltată, în CP .	23	25	28	43	46	50	56	63	69
Consumul specific de combustibil, în g/CP	335	318	300	342	320	306	378	338	318
Temperatura gazelor de eşapament, în °C	480	453	427	560	538	502	675	649	603

în majoritatea cazurilor, sau în timpul funcţionării, în cazul motoarelor de avion înzestrate cu compresor, care introduce în cilindri aer comprimat la suprasarcini (decolare, urcare rapidă, creştere bruscă a vitezei).

Mărirea raportului de compresie este limitată de condiţiile de ardere, deoarece pentru fiecare combustibil există, în fiecare motor, un anumit raport de compresie la care arderea devine detonantă. În adevăr, creşterea raportului de compresie măreşte detonaţia, deoarece:

— se măreşte temperatura la compresia maximă;

— se măreşte viteza de ardere (concentraţie moleculară mărită) şi astfel se creează mai repede unda detonantă în masa de gaze.

De aceea, pentru un anumit combustibil (de exemplu, benzina de la distilarea ţiţeiului sau benzina catalitică, mult mai puţin detonantă decît prima) se construiesc motoare cu un raport de compresie determinat de calităţile de ardere ale acelui combustibil. Dimpotrivă, pentru un anumit tip de motor, de la care se cere o performanţă stabilită de condiţiile speciale de funcţionare, cum este cazul motoarelor de avion militar (trecere rapidă de la un regim normal la unul de sarcină maximă, funcţionare timp îndelungat la suprasarcină), combustibilul este determinat de construcţia motorului. Pentru motoarele de tip obişnuit, dependenţa dintre raportul de compresie a motorului, gradul de detonanţă (cifra octanică, v. mai departe) şi natura chimică a combustibilului, este, în general, cea indicată în tabela 4.

Din această tabelă, care are numai o valoare indicativă, rezultă că motoarele de avion au nevoie, pentru un acelaşi raport de compresie, de benzine mult mai puţin detonante decît motoarele de automobil; acest fapt se datoreşte solicitărilor mai grele şi mai variate la care sînt supuse motoarele de avion.

Avansul de aprindere trebuie să corespundă turaţiei motorului şi să fie cu atît mai mare, cu cît turaţia creşte. Dacă avansul este mai

Tabela 4. Relația dintre raportul de compresie, gradul de detonanță și natura chimică a combustibilului

Tipul motorului	Raportul de compresie	Cifra octanică	Natura chimică a combustibilului
Auto (șase cilindri) . . .	4,8—5,1,	58—60	benzina de distilare a țiteiului
Auto (turație mare)	5,8—6,0	70—73	benzina de distilare + TEP
Auto (motor de curse) . .	7,1—7,3	85—88	benzina de cracare catalitică
Avion (transport)	6,2—6,4	87—90	benzina de cracare catalitică
Avion (cu compresor) . .	6,8—7,0	94—95	benzina de cracare catalitică + + TEP
Avion (mare performanță)	7,2—7,6	110—130	benzina de cracare catalitică + + izooctan + TEP

mic decît cel impus de turație, o parte din vapori iese din motor fără să fi avut timpul să ardă; dacă, dimpotrivă, avansul este prea mare, se produce detonație prin ardere timpurie.

Cu cît raportul de compresie a motorului este mai mare, cu atît avansul trebuie să fie mai mic, pentru a nu produce detonație prin efectul mărit al undei detonante.

Excesul de aer contribuie la mărirea detonației prin faptul că ușurează fenomenele de oxidare în masă. Prezența unui număr de molecule de oxigen peroxidic mai mare decît cel necesar unei arderi complete, face ca intrarea în reacție a moleculelor de hidrocarbură să se producă mai repede, adică provoacă creșterea vitezei de ardere și, astfel, înlesnește detonația. Raportul optim aer : combustibil (α) este cuprins între 0,9 și 1,1; el trebuie să fie mai mic cînd raportul de compresie este mai mare. Ca exemplu se indică variația excesului de aer cu raportul critic de compresie, pentru combustibilii nedetonanți: izooctan și benzen tehnic.

Coinbustibil nedetonant	$\varepsilon =$	7,0	7,2	7,4	7,6	8,0
Izooctan	$\alpha =$	—	(1,15)	0,99	0,88	0,74
Benzen tehnic	$\alpha =$	1,08	1,02	0,98	0,94	0,85

Pentru ca să nu se producă detonație la suprasarcini, amestecul carburant trebuie să fie bogat (exces de combustibil), ceea ce înlătură posibilitatea producerii detonației, dacă, bineînțeles, nu se depășește o anumită limită.

Construcția interioară a motorului și, în special, forma camerei de ardere, poziția supapelor și a bujiei, forma pistonului etc. influențează condițiile de ardere (mișcarea flăcării, răcirea, propagarea undei detonante), astfel încît, pe lîngă factorii enumerați mai sus și pe lîngă natura combustibilului, trebuie să se țină seamă și de factorul constructiv specific fiecărui tip de motor. De aceea, în același regim de funcționare, un combustibil care detonează într-un anumit motor este nedetonant în altul.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, la caracterizarea unui combustibil nu se poate vorbi de un raport critic de compresie admisibil, ci de un „raport de compresie practic admisibil" într-un anumit motor. Aceasta a dus la crearea unui motor etalon pentru măsurarea comparativă a detonanței combustibililor.

2. *Detonanța hidrocarburilor.* Proprietatea hidrocarburilor și, în general, a tuturor combustibililor lichizi de a se opune fenomenului de detonație în motoare poartă numele de *nedetonanță*. Ea se datorește structurii moleculare, adică așezării atomilor în moleculă și naturii legăturilor dintre ei. Prin aceasta, nedetonanța este o caracteristică a familiilor și a claselor de hidrocarburi.

În general, nedetonanța parafinelor și a olefinelor liniare are valorile cele mai mici; aceea a hidrocarburilor aromatice are valorile cele mai mari. Din acest punct de vedere, la greutăți moleculare apropiate, compușii chimici din clasele de hidrocarburi sînt următorii: parafine liniare → olefine liniare → cicloparafine → izoparafine și izoolefine → aromatice nesubstituite → → aromatice substituite.

Gradul de nedetonanță al hidrocarburilor și a celorlalți combustibili lichizi pentru motoarele tip Otto se măsoară printr-o unitate arbitrară, numită *cifră octanică*. Ea a fost stabilită în raport cu două hidrocarburi etalon: izooctanul (2,2,4-trimetil-pentanul), care este foarte nedetonant, și *n*-heptanul, care este puternic detonant.

Gradul de nedetonanță al acestor hidrocarburi se notează cu 100, respectiv cu 0 (zero). Scara de nedetonanță de la 0 la 100 a fost stabilită cu ajutorul amestecurilor de izooctan și *n*-heptan, în proporții de 1+99, 2+98, 3+ + 97,..., 99 + 1, în volum, cu care pot fi comparați combustibilii de motor, folosind, pentru comparație, un motor standardizat.

Cifrele octanice mai mici decît 0 și mai mari decît 100 se stabilesc prin calcul, ținînd seamă de faptul că nedetonanța este, în majoritatea cazurilor, o proprietate aditivă. În acest scop, se determină experimental cifra octanică a unui amestec cu proporție cunoscută, format din combustibilul care trebuie cercetat și dintr-o benzină cu cifră octanică cunoscută, astfel aleasă încît cifra octanică a amestecului să fie adusă la scara octanică 0—100.

Cifrele octanice ale principalelor hidrocarburi care se găsesc în benzinele naturale și sintetice sînt date în tabelele 5, 6, 7 și 8. Determinările sînt făcute cu motorul Waukesha (metoda STAS 26-49).

Cifra octanică este o însușire specifică a fiecărei hidrocarburi și depinde de structura moleculei. Ea poate fi calculată cu precizie suficientă, în cazul parafinelor și al olefinelor, cu ajutorul *indicelui de stabilitate* al moleculei, I_s; valoarea acestui indice depinde de dimensiunile moleculei și se calculează cu relația:

$$I_s = \frac{D_1 D_2}{D^2}, \tag{3}$$

în care D, D_1 și D_2 sînt, respectiv, lungimea, lățimea și înălțimea moleculei în așezarea ei normală, în funcție de structura tetraedrică a atomului de carbon.

Valorea cifrei octanice, C.O., se calculează cu următoarea formulă empirică:

$$\text{C.O.} = 294{,}7\ (10 \cdot I_s)^{0{,}167} - 257. \tag{4}$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 5. Cifra octanică a principalelor parafine

(C_nH_{2n+2}) [19]

Formula	Denumirea	Cifra octanică	Formula	Denumirea	Cifra octanică
C_3H_8	*Propan*	100,0	C_8H_{18}	3-Etil-heptan . . .	52,4
C_4H_{10}	*n-Butan*	92,0		2,2-Dimetil-hexan .	77,4
	Metil-propan (izobutan)	99,0		2,3-Dimetil-hexan .	78,9
				2,4-Dimetil-hexan .	69,9
C_5H_{12}	*n-Pentan*	61,9		2,5-Dimetil-hexan .	55,7
	2-Metil-butan (izopentan)	90,3		3,3-Dimetil-hexan .	83,4
	2,2-Dimetil-propan .	83,0		3,4-Dimetil-hexan .	81,7
C_6H_{14}	*n-Hexan*	26,0		2,2,3-Trimetil-pentan.	99,9
	2-Metil-pentan . . .	73,0		2,2,4-Trimetil-pentan (izooctan) . . .	100,0
	3-Metil-pentan . . .	75,0		2,3,3-Trimetil-pentan	99,4
	2,2-Dimetil-butan (neohexan)	93,4		2,2,3,3-Tetrametil-butan	103,0
	2,3-Dimetil-butan .	94,3	C_9H_{20}	*n-Nonan*	—45,0
C_7H_{16}	*n-Heptan*	0		2-Metil-octan	—4,0
	2-Metil-hexan . . .	45,0		3-Metil-octan	12,0
	3-Metil-hexan . . .	(55)		4-Metil-octan	20,0
	2,2-Dimetil-pentan .	93,0		2,2-Dimetil-pentan .	64,0
	2,3-Dimetil-pentan .	89,0		2,3-Dimetil-pentan .	52,0
	2,4-Dimetil-pentan .	82,0		3,4-Dimetil-heptan .	56,0
	3,3-Dimetil-pentan .	84,0		2,6-Dimetil-heptan .	31,0
	2,2,3-Trimetil-butan (triptan)	(112,5)		2,2,3-Trimetil-hexan.	90,0
C_8H_{18}	*n-Octan*	—17,0	$C_{10}H_{22}$	*n-Decan*	—53,0
	2-Metil-heptan . . .	23,8		2-Metil-nonan . . .	—16,0
	3-Metil-heptan . . .	35,0		2,2-Dimetil-octan .	59,0
	4-Metil-heptan . . .	39,0			

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 6. Cifra octanică a principalelor olefine (C_nH_{2n}) [19]

Formula	Denumirea	Cifra octanică	Formula	Denumirea	Cifra octanică
C_4H_8	Butenă-(1)	80,0	C_8H_{16}	Octenă-(4)	74,3
	Butenă-(2)	83,0		2-Metil-heptenă-(1) .	66,3
	Metil-propenă . . .	87,0		6-Metil-heptenă-(1) .	62,6
C_5H_{10}	Pentenă-(1)	(76,0)		2-Metil-heptenă-(2) .	71,0
	Pentenă-(2)	80,0		3-Metil-heptenă-(2) .	74,0
	2-Metil-butenă-(2) . .	81,0		2,3-Dimetil-hexenă-(1)	83,6
C_6H_{12}	Hexenă-(2)	78,0		2,4,4-Trimetil-pentenă-(1)	86,0
	2-Metil-pentenă-(1) .	69,5		2,4,4-Trimetil-pentenă-(2)	89,0
	2-Metil-pentenă-(2) .	78,0	C_9H_{18}	2-Metil-octenă-(1) . .	98,0
	3-Metil-pentenă-(3) .	79,0		3-Metil-octenă-(1) . .	83,5
	3,3-Dimetil-butenă-(1)	94,0		2-Metil-octenă-(2) . .	84,0
C_7H_{14}	Heptenă-(1)	69,0		3-Metil-octenă-(2) . .	94,0
	2-Metil-hexenă-(1) .	75,0		2,6,6-Trimetil-pentenă-(2)	73,6
	2-Metil-hexenă-(2) .	84,0	$C_{10}H_{20}$	Diizoamilenă	75,0
	2,3,3-Trimetil-butenă-(1)	89,0	$C_{12}H_{24}$	Triizobutilenă. . . .	87,0
C_8H_{16}	Octenă-(1)	34,7			
	Octenă-(2)	56,5			
	Octenă-(3)	68,1			

Tabela 7. Cifra octanică a principalelor cicloparafine (C_nH_{2n}) [19]

Formula	Denumirea	Cifra octanică
C_5H_{10}	Ciclopentan	85,0
$C_5H_9—CH_3$	Metil-ciclopentan	80,0
$C_5H_9—C_3H_7$	Propil-ciclopentan	28,1
	Izopropil-ciclopentan . . .	76,2
C_6H_{12}	Ciclohexan	78,6
$C_6H_{11}—CH_3$	Metil-ciclohexan	73,0
$C_6H_{11}—C_2H_5$	Etil-ciclohexan	40,8
$C_6H_{10}—(CH_3)_2$	1,2-Dimetil-ciclohexan . .	78,6
	1,3-Dimetil-ciclohexan . .	64,2
	1,4-Dimetil-ciclohexan . .	62,2
$C_6H_{11}—C_3H_7$	Propil-ciclohexan	14,0
	Izopropil-ciclohexan	61,1
$C_6H_{11}—C_4H_9$	*n*-Butil-ciclohexan	5,0
	Izobutil-ciclohexan (secundar)	31,0
	Izobutil-ciclohexan (terțiar)	86,8
$C_6H_{10}\langle^{CH_3}_{C_3H_7}$	1-Metil,4-izopropil-ciclohexan	60,5

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 8. Cifra octanică a principalelor aromatice monocicIice [19]

Formula	Denumirea	Cifra octanică
C_6H_6	Benzen	99 (108)
$C_6H_5—CH_3$	Toluen	101 (104)
$C_6H_4—(CH_3)_2$	*o*-Xilen	100,0
	m-Xilen	> 100
	p-Xilen	> 100
$C_6H_5—C_2H_5$	Etil-benzen	97,9
$C_6H_5—C_3H_7$	Propil-benzen	98,7
	Izopropil-benzen (ciment) .	99,3
$C_6H_4—(C_2H_5)_2$	1,3-Dietil-benzen	(126)
$C_6H_5—C_4H_9$	Butil-benzen	(82)
$C_6H_3—(C_2H_5)_3$	1,2,4-Trietil-benzen	(101)
$C_6H_4—(C_3H_7)_2$	1,2-Diizopropil-benzen . .	(131)
$C_6H_3—(C_3H_7)_3$	1,2,4-Triizopropil-benzen .	(142)

În general, din cercetarea tabelelor cu cifre octanice determinate experimental se pot trage următoarele concluzii:

— hidrocarburile sînt cu atît mai nedetonante, cu cît în moleculă se găsesc mai mulţi atomi de carbon terţiar şi cuaternar şi mai multe duble legături (mai ales conjugate);

— în clasele de hidrocarburi liniare, cifra octanică scade cu creşterea greutăţii moleculare;

— în aceeaşi clasă de hidrocarburi, cifra octanică a unei serii de izomeri creşte cu numărul de atomi de carbon terţiar sau cuaternar;

— cifra octanică a izoparafinelor şi a izoolefinelor creşte cu atît mai mult, cu cît catena laterală este mai îndepărtată de capetele moleculei;

— cifra octanică a izomerului cu atom de carbon cuaternar este mai mare decît cea a izomerului cu atom de carbon terţiar;

— cifra octanică a olefinelor liniare $C_{5+...}$ este mai mare decît cea a parafinelor respective;

— cicloparafinele (ciclopentanii şi ciclohexanii) au cifre octanice mai mari decît cele ale parafinelor cu acelaşi număr de atomi de carbon. În ce priveşte cicloparafinele substituite, ele sînt cu atît mai detonante, cu cît lanţul substituentului este mai lung;

— dacă hidrocarbura are lanţul parafinic ramificat, cifra octanică este mai mare decît în cazul cînd lanţul este liniar şi într-o măsură şi mai mare dacă lanţul ramificat conţine unul sau mai mulţi atomi de carbon cuaternar;

— hidrocarburile aromatice sînt foarte nedetonante. Benzenul şi omologii săi, avînd drept substituenţi unul sau mai multe grupe metil, au cifra octanică

Scanned with OKEN Scanner

mai mare decît 100; ca şi în cazul cicloparafinelor, ea este cu atît mai mică, cu cît substituentul parafinic este constituit dintr-un lanţ mai lung.

3. *Detonanţa benzinelor.* Cifra octanică a benzinelor reflectă compoziţia acestora; benzinele bogate în parafine liniare sînt mai detonante decît cele care conţin o proporţie mare de izoparafine sau de aromatice şi sînt sărace în parafine liniare. Nedetonanţa benzinelor este, deci, determinată de natura hidrocarburilor componente şi de proporţia în care ele sînt amestecate. În cazul benzinelor naturale, adică al celor provenite din distilarea ţiţeiului, nedetonanţa este în legătură directă cu natura ţiţeiului din care au fost distilate benzinele respective; din această dependenţă provine, în industria noastră, nomenclatura curentă a ţiţeiurilor, după care ţiţeiurile care conţin benzine puternic nedetonante sînt numite şi „ţiţeiuri octanice".

În cazul benzinelor de sinteză, nedetonanţa este determinată mai puţin de natura chimică a materiei prime şi mai mult de condiţiile în care se produce sinteza.

În tabelele 9 şi 10 sînt date cifrele octanice ale unor fracţiuni înguste de benzine distilate din anumite ţiţeiuri caracteristice din R.P.R., cum şi compoziţia lor după clasele de hidrocarburi. Se deduce de aici că, la acelaşi

Tabela 9. Cifra octanică a fracţiunilor de benzină din ţiţeiuri neparafinoase din R. P. R.

Fracţiunea de benzină		Ţiţei asfaltos (0,905)					Ţiţei intermediar (0,863)				
				Compoziţia					Compoziţia		
Nr.	Intervalul de distilare, în °C	Densitatea d_{15}	Cifra octanică	Hidrocarburi parafinice, în %	Hidrocarburi cicloparafinice, în %	Hidrocarburi aromatice, în %	Densitatea d_{15}	Cifra octanică	Hirodcarburi parafinice, în %	Hidrocarburi cicloparafinice, în %	Hidrocarburi aromatice, în %
I	Pînă la 60 .	0,640	80,0	—	—	—	0,660	76,5	—	—	
II	60—85 . .	0,710	75,5	46,1	47,3	6,6	0,712	69,0	41,3	54,0	4,7
III	85—98 . .	0,737	73,0	41,2	50,6	8,2	0,734	65,0	41,4	51,3	7,3
IV	98—115 . .	0,755	71,5	36,4	48,0	15,6	0,752	62,0	39,0	47,3	13,7
V	115—130 . .	0,764	69,0	47,3	40,0	12,7	0,758	56,5	56,5	31,3	12,1
VI	130—145 . .	0,783	67,5	44,9	33,4	21,7	0,775	54,0	53,8	24,7	21,5
VII	145—160 . .	0,793	64,0	50,6	31,4	18,1	0,782	49,0	63,5	18,0	18,5
VIII	160—200 . .	0,819	56,0	59,8	20,7	19,5	0,811	43,0	75,1	6,0	18,9

ţiţei, cifra octanică a fracţiunilor de benzină scade pe măsură ce creşte greutatea moleculară a fracţiunii; de asemenea, se observă că, în general, pentru o aceeaşi fracţiune (acelaşi interval de distilare), cifra octanică este cu atît mai mare, cu cît ţiţeiul este mai neparafinos[1]).

[1]) Această regulă este valabilă pentru ţiţeiurile curente din aceeaşi regiune. Există şi excepţii, ca, de exemplu, ţiţeiurile semiparafinoase cu benzine octanice; ele sînt, însă, foarte rare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 10. Cifra octanică a fracţiunilor de benzină din ţiţeiuri parafinoase din R.P.R.

Fracţiunea de benzină		Ţiţei semiparafinos (0,846)					Ţiţei parafinos (0,838)				
				Compoziţia					Compoziţia		
Nr.	Intervalul de distilare, în °C	Densitatea d_{15}	Cifra octanică	Hidrocarburi parafinice, în %	Hidrocarburi cicloparafinice, în %	Hidrocarburi aromatice în %	Densitatea d_{15}	Cifra octanică	Hidrocarburi parafinice, în %	Hidrocarburi cicloparafinice, în %	Hidrocarburi aromatice, în %
I	Pînă la 60 .	0,638	77,0	—	—	—	0,639	76,0	—	—	—
II	60—85 . .	0,710	68,0	46,3	47,3	6,4	0,704	68,0	49,7	43,3	7,1
III	85—98 . .	0,738	64,0	39,7	52,6	7,7	0,734	63,0	40,1	49,3	10,6
IV	98—115 . .	0,754	60,0	38,9	45,3	15,8	0,751	59,0	41,4	43,3	15,3
V	115—130 . .	0,756	56,0	59,2	28,0	12,8	0,759	54,0	57,1	26,7	16,2
VI	130—145 . .	0,775	52,5	54,7	22,6	22,7	0,767	51,0	59,1	20,1	20,9
VII	145—160 . .	0,782	46,0	64,7	16,0	19,3	0,780	43,0	68,2	11,3	20,5
VIII	160—200	0,796	34,0	80,4	1,6	18,0	0,788	28,5	83,9	1,0	15,1

Din tabela 11, în care sînt date cifrele octanice ale unor benzine de sinteză, în legătură cu celelalte proprietăţi caracteristice, rezultă că cifrele octanice ale benzinelor sintetice din gaze (prin polimerizare şi alchilare) sînt cu mult mai mari decît acelea ale benzinelor naturale şi ale benzinelor de cracare. Aceasta se datoreşte faptului că benzinele sintetizate din gaze sînt formate aproape exclusiv din izoparafine şi din izoolefine.

În cazul acestor benzine de sinteză, compoziţia poate fi dirijată selectiv în sensul producerii de hidrocarburi foarte nedetonante. Această dirijare selectivă nu este posibilă în cazul benzinelor de cracare, din cauza complexităţii reacţiilor şi a caracterului adeseori contrar (scindarea ←→ polimerizare) al acestora.

În general, pentru a prepara benzine nedetonante (numite în practică *benzine octanice*), sau pentru a mări cifra octanică a unor benzine naturale trebuie luate în consideraţie următoarele procedee:

— selecţionarea ţiţeiurilor „octanice", din care se vor distila benzine sau fracţiuni înguste cu cifre octanice mari, cum sînt cele din tabela 9;

— coborîrea punctului final de distilare la benzine, prin înlăturarea fracţiunilor grele (de exemplu, fracţiunile VII + VIII); acest procedeu, al cărui avantaj reiese evident din cercetarea tabelei 9 în cazul benzinelor naturale[1]), poate fi aplicat şi la benzinele de cracare termică; deşi diferenţele dintre

[1]) Astfel, în cazul ţiţeiului asfaltos din tabela 9, cifra octanică a benzinei cu punctul final 200°C (fracţiunile I-VIII) este 68,3; dacă, însă, se elimină ultimele două fracţiuni, benzina cu punctul final 145°C (fracţiunile I-VI) are cifra octanică 72,8.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 11. Cifra octanică a benzinelor de sinteză

Denumirea benzinelor		Însușirile limită ale			
				Compo	
Proveniența	Materia primă	Densitatea d_{15}	Intervalul de distilare, în °C	Hidrocarburi parafinice, în %	Hidrocarburi parafino-ciclolefinice, în %
Benzină de cracare la reziduu	Păcură parafinoasă	0,730—0,738	33—205	35—48	11—30
Benzină de cracare la reziduu	Păcură asfaltoasă	0,740—0,750	33—205	25—40	15—40
Benzină de cracare la cocs	Păcură parafinoasă	0,738—0,745	35—205		
Benzină de cracare fără vapori . . .	Motorină parafinoasă	0,760—0,780	35—205	10—22	30—45
Benzină de reformare	Benzină grea	0,735—0,750	32—205	35—45	30—40
Benzină de reformare	Petrol neparafinos	0,755—0,765	35—195	25—35	20—30
Benzină de cracare cu catalizator mobil .	Motorină parafinoasă	0,760—0,770	35—210	30—45	14—20
Benzină de cracare cu catalizator fluid	Motorină parafinoasă	0,740—0,750	40—200	20—35	25—40
Benzină de cracare cu catalizator fluid .	Motorină asfaltoasă	0,745—0,765	45—205	20—35	30—45
Benzină de polimerizare prin hidrogenare	C_3+C_4 (C.T.)	0,730—0,735	32—220		
Izooctenă tehnică .	C_4(C.T.)	0,732—0,740	85—130	max. 0,5	98—99
Izooctan tehnic . .	C_4 (C.T.)	0,712—0,718	95—125	99—99	max. 0,5
Benzină alchilată . .	$C_4+(i\text{-}C_4)$	0,700—0,705	60—180	circa 99	max. 1
Benzină alchilată .	$C_3—C_5+(i\text{-}C_4)$	0,698—0,710	40—190	99—100	max. 1

Scanned with OKEN Scanner

în legătură cu caracteristicile lor speciale

benzinelor			Însușiri în cazuri speciale						
ziție						Cifra octanică după etilare, în cm³/l			
Hidrocarburi cicloparafinice, în %	Hidrocarburi aromatice, în %	Cifra octanică	Densitatea d_{15}	Interval de distilare, în °C	Cifra octanică	0,25	0,50	0,75	1,00
15—28	6—22	62—64	0,731	33—196	63	68	71,0	73,5	75
15—30	20—35	66—71	0,748	37—193	69	73	75,5	77	78
		64—70	0,739	39—198	67	74	77	79	
15—25	30—42	75—80	0,776	36—202	78	82	84	85	
15—20	8—12	66—74	0,750	33—195	71	76	78	79	
30—40	10—15	70—78	0,764	35—186	77				
15—30	12—20	79—83	0,765	34—198	80	86	89	91	92,5
10—20	15—25	78—81	0,742	43—207	78	83	86	87,5	
10—20	20—35	80—84	0,763	48—203	80,5	84	86	87	
		83—87	0,732	38—223	83	85	86	86,5	
		82—86	0,733	93—129	84				
		92—95	0,715	99—119	94				
		90—94	0,701	63—171	90	95	98,5	101	
		90—93	0,704	42—179	92		100,5		

Scanned with OKEN Scanner

cifrele octanice a două fracţiuni vecine sînt mai mici la benzinele cracate decît la cele naturale, acest procedeu duce la mărirea cifrei octanice;

— amestecarea benzinei cu componenţi octanici, fie naturali, cum sînt izopentanul separat din gazolină[1]), benzenul, toluenul sau xilenii, fie sintetici, cum sînt izooctanul, benzinele alchilate sau chiar benzinele de cracare catalitică.

Cifra octanică a amestecului este, în mai toate cazurile, cifra octanică medie, calculată la proporţia volumetrică. Există, însă, unele hidrocarburi care imprimă amestecului o cifră octanică mai mare sau, uneori, mai mică decît cea calculată pe baza cifrelor octanice ale componenţilor. Această proprietate, pe care o au, printre altele, şi benzenul şi unele hidrocarburi aromatice monociclice — neohexanul, izooctanul — cum şi benzinele de polimerizare catalitică, se numeşte „cifră octanică potenţială" sau „de amestec".

Cifra octanică de amestec a unei substanţe cu această proprietate potenţială nu este totdeauna aceeaşi; ea depinde de natura şi de cifra octanică a benzinei de bază cu care se amestecă substanţa cu proprietăţile potenţiale, şi de proporţia în care se face amestecul. În unele proporţii, cifra octanică potenţială este cîteodată mult mai mică decît cifra octanică în stare pură.

Din tabela 12, în care se vede cum variază cifra octanică de amestec a benzenului, a izooctanului şi a benzinei de polimerizare cînd sînt amestecate

Tabela 12. Cifra octanică de amestec a unor substanţe potenţiale

Proporţia de amestec		Cifra octanică de amestec a substanţei potenţiale								
		Benzen (C.O. = 99)			Izooctan (C.O. = 100)			Benzină de polimerizare (C.O.=81)		
Substanţa potenţială	Benzina de bază	Benzina de bază C.O.=45	Benzina de bază C.O.=55	Benzina de bază C.O.=65	Benzina de bază C.O.=45	Benzina de bază C.O.=55	Benzina de bază C.O.=65	Benzina de bază C.O.=45	Benzina de bază C.O.=55	Benzina de bază C.O.=65
5	95	84	84	84	94	90	90	125	125	105
10	90	84	85	85	94	91	91	124	120	105
15	85	85	88	80	94	95	95	121	115	105
20	80	85	90	90	95	98	97	120	113	105
25	75	86	91	92	97	99	98	117	111	103
40	60	93	102	107	102	106	105	107	106	98

cu benzine de diferite grade de nedetonanţă, se deduce că benzenul şi izooctanul îşi manifestă capacitatea de mărire a cifrei octanice a amestecurilor cu atît mai mult, cu cît concentraţia lor şi cifra octanică a benzinei de bază sînt mai

[1]) Izopentan (2-metil-butan); p. f. = 28°C; C.O. = 90,3.

Scanned with OKEN Scanner

mari; în cazul benzinei de polimerizare, condiţiile de manifestare a acestei proprietăţi sînt tocmai contrare.

4. *Împiedicarea detonaţiei. Substanţe antidetonante.* Mărirea nedetonanţei unei benzine poate fi realizată nu numai prin diluarea hidrocarburilor uşor detonante, cu altele rezistente la detonaţie, dar şi prin împiedicarea autoaprinderii timpurii a celor dintîi. Acest fenomen, cunoscut sub numele de *inhibirea detonaţiei*, se realizează prin adăugarea la benzină a unor substanţe (inhibitori, substanţe antidetonante), care îi imprimă un caracter de rezistenţă la autoaprindere şi, indirect, îi măresc cifra octanică.

Dintre substanţele antidetonante trebuie menţionate aminele aromatice, esterii alifatici ai acizilor minerali slabi şi unii compuşi organometalici. Fenomenul de inhibire a autoaprinderii a fost studiat cu anilina, care, adăugată în proporţie de 5—8 cm³ la 1 l parafine liniare, măreşte raportul critic de compresie cu 5—10%.

Dintre substanţele antidetonante cercetate trebuie menţionate următoarele, al căror factor de antidetonanţă F_a[1]) are valorile:

Substanţa antidetonantă	F_a
Iod-etan (iodura de etil)	1,1
Tetraetil-staniu	4,0
Seleniura de etil	6,9
Telurura de etil	26,6
Fier carbonil	50,0
Tetraetil-plumb	118,0

Dintre substanţele antidetonante cercetate, tetraetil-plumbul este cel care are o largă utilizare practică. Adăugat în proporţie de 0,1—1,2 cm³ la 1 l benzină, el produce un efect de inhibire, care se traduce printr-o creştere a cifrei octanice, ce poate ajunge pînă la 25 de unităţi.

Tetraetil-plumbul (TEP) este un lichid vîscos, greu şi incolor, avînd greutatea specifică 1,65 şi punctul de fierbere 199—200° C. Este insolubil în apă, dar solubil în benzen şi în hidrocarburi, în general, cum şi în alcooli. Este sensibil la acţiunea leşiilor şi a acizilor diluaţi. Lumina îl descompune treptat, ceea ce se manifestă prin depunerea unui praf alb, format din compuşi organoplumbici inferiori.

Prin ardere, tetraetil-plumbul degajă oxizi de plumb, care, dacă nu se iau măsuri speciale, se depun pe cilindru, supape şi piston, împiedecînd, după scurt timp, funcţionarea motorului. Pentru a evita această depunere a plumbului, el este trecut în formă volatilă, $PbBr_2$, şi este evacuat o dată cu gazele de ardere.

Tetraetil-plumbul este folosit în amestec cu bromuri şi cloruri alifatice, formînd un lichid omogen, cu densitatea de 1,60—1,65, numit *etil-fluid*, şi cu următoarea compoziţie (după scopul folosirii):

	Etil-fluid pentru automobil, %	Etil-fluid pentru avion, %	Etil-fluid Norme U.R.S.S., %
Tetraetil-plumb	63—64	61—62	50—54
Monobrom-etan			34—36
Dibrom-etan	25—26	35—36	
Diclor-etan	8—9		
Monoclor-naftalină			8—10
Petrol	2—3	2—3	
Colorant	0,01—0,03	circa 0,1	0,01

[1]) Factorul de antidetonanţă al unei substanţe este raportul dintre efectul antidetonant al acesteia şi acela al anilinei, cînd sînt folosite în aceleaşi condiţii.

Colorantul se introduce pentru a recunoaşte benzinele care conţin etil-fluid (benzine „etilate"), spre a evita folosirea lor în alte scopuri decît la arderea în motoare[1]); petrolul se adaugă spre a dizolva mai bine colorantul, înainte ca etil-fluidul să fie amestecat cu benzina.

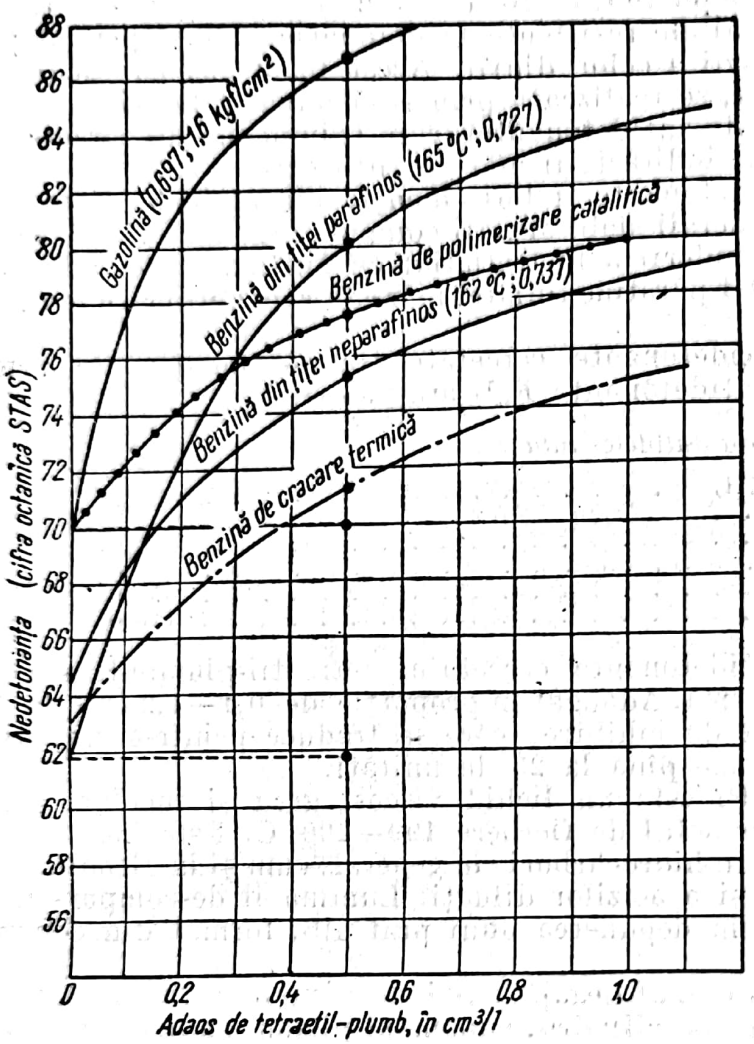


Fig. 3. Curbele creşterii cifrei octanice cu adaosul de tetraetil-plumb.

Efectul de reducere sau de înlăturare a detonaţiei se explică prin acţiunea de creştere a temperaturii inferioare de autoaprindere a hidrocarburilor uşor detonante. Tetraetil-plumbul anulează efectul reacţiilor de oxidare a radicalilor de hidrocarburi, la temperaturi joase (200—300° C).

Explicaţia este următoarea. Detonaţia se produce prin autoaprindere prematură, datorită descompunerii timpurii (la 200 — 300° C) a unora dintre hidrocarburi; după această descompunere, îndată ce se formează radicali liberi, începe oxidarea. Peroxizii formaţi ($R-CH_2-O-O\cdot$), care ar duce la degradare în lanţ, cu formare de bioxid de carbon şi apă, sînt descompuşi de bioxidul de plumb produs prin arderea tetraetil - plumbului:

$$Pb(C_2H_5)_4 + 5\,(-O-O-) \rightarrow PbO_2 + 4\,C_2H_5-O-O\cdot,$$

$$R-CH_2-O-O\cdot + PbO_2 \rightarrow R-CHO + PbO + O_2.$$

Astfel se înlătură înmulţirea rapidă a radicalilor liberi, ceea ce întîrzie propagarea oxidării la o moleculă vecină.

Această explicaţie a mecanismului de inhibire este justificată prin fenomenul contrar, de accelerare a peroxidării, care se produce cînd, în locul tetraetil-plumbului, s-ar introduce în benzină substanţe oxidante, cum sînt eterul etilic, azotitul de amil etc.

---

[1]) „Etil-fluid"-ul este un puternic toxic sanguin.

Intensitatea acţiunii de inhibire a tetraetil-plumbului depinde de proporţia sa în benzină şi de natura benzinei.

Cantitatea de TEP care se adaugă este, relativ, foarte mică (de ordinul zecimilor de mililitru la 1 l benzină). Incrementul cifrei octanice scade cu atît mai mult, cu cît adaosul este mai mare; curba este parabolică (fig. 3). În practică, se limitează adaosul la maximum 1,2 cm^3/l, deoarece, la un adaos mai mare, pe de o parte, eficacitatea sa devine neînsemnată, şi, pe de altă parte, se produc depuneri apreciabile de oxid de plumb pe piesele motorului.

Natura chimică a benzinelor influenţează efectul tetraetil-plumbului, prin faptul că ele sînt, într-o măsură mai mică sau mai mare, susceptibile de a fi împiedicate în reacţiile de oxidare. Această proprietate se numeşte „sensibilitatea" sau „receptivitatea" benzinelor faţă de tetraetil-plumb şi este rezultatul comportării individuale a fiecărei hidrocarburi.

Hidrocarburile parafinice liniare şi ciclice sînt cele mai sensibile hidrocarburi; adaosul de 0,25 cm^3 TEP/l măreşte raportul lor critic de compresie cu 12—20%. Cu cît parafinele sînt mai ramificate, cu atît creşterea raportului critic este mai mică.

Hidrocarburile aromatice sînt, de asemenea, foarte sensibile, în timp ce olefinele deabia sînt influenţate în procesul de ardere. Unele dintre olefine şi, mai ales, cicloolefinele au o sensibilitate negativă; adaosul de tetraetil-plumb micşorează raportul critic de compresie.

Practic, sensibilitatea benzinelor se caracterizează astfel: benzinele bogate în parafine liniare şi în aromatice (de exemplu, benzinele din ţiţeiuri parafinoase), care au cifra octanică relativ mică, suferă o importantă creştere a acestei cifre, în timp ce la benzinele bogate în nesaturate şi în izoparafine (benzinele de cracare termică şi catalitică) se va constata o creştere mică a cifrei octanice.

În general, la un adaos de 0,5 cm^3 TEP/l, incrementele cifrei octanice sînt următoarele (v. fig. 3 şi tabela 11):

benzină primară din ţiţei parafinos	16—20 unităţi
benzină primară din ţiţei neparafinos	10—15 unităţi
gazolină din gaze de sondă	16—20 unităţi
benzină din cracare termică	6—12 unităţi
benzină din cracare catalitică	5—10 unităţi
benzină de polimerizare catalitică	2—5 unităţi

Compuşii cu sulf au o influenţă nocivă asupra acţiunii de inhibire a tetraetil-plumbului, prin faptul că:

— reduc uneori cifra octanică a benzinei de bază, mai ales cînd concentraţia lor este destul de mare (0,1—0,4%);

— reduc sensibilitatea benzinei faţă de tetraetil-plumb (tabela 13).

Scăderea cifrei octanice depinde de proporţia compuşilor cu sulf în benzină (variaţia este direct proporţională) şi de natura compuşilor. Cea mai mare scădere este provocată de compuşii cu mult sulf în moleculă (de exemplu, disulfurile şi polisulfurile), iar cea mai mică scădere de cei cu puţin sulf şi de cei care au o sensibiitate termică mare (de exemplu, tiofenul). În general, gradaţia este următoarea: polisulfuri → disulfuri → mercaptani → tioeteri → tiofani → tiofeni (tabela 13).

În seriile alifatice, disulfurile şi mercaptanii au un efect cu atît mai mare, cu cît greutatea moleculară este mai mică; prezenţa atomilor de carbon terţiar şi cuaternar micşorează efectul nociv.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 13. Influența compușilor cu sulf asupra sensibilității la TEP a unei benzine cu C.O. = 60

Benzina de bază	Cifra octanică la adaos de TEP, în cm³/l					Increment la 0,5 cm³/l
	0,1	0,2	0,5	0,8	1,2	
Benzină pură	67,5	72,0	79,3	83,0	85,2	19,3
Benzină + 0,1% izobutil-mercaptan	63,0	65,0	69,3	72,6	75,3	9,3
Benzină + 0,1% sulfură de etil .	63,5	66,0	71,3	75,0	78,5	11,3
Benzină + 0,1% disulfură de etil .	63,0	65,0	69,2	71,8	74,3	9,2
Benzină + 0,1% 3-metil-tiofen . .	65,5	68,5	74,0	78,2	81,6	14,0

Influența nocivă a compușilor cu sulf este mai mare asupra benzinelor sărace în hidrocarburi ciclice decît asupra celor care au un conținut mare în aromatice sau în cicloparafine (tabela 14).

Din punctul de vedere al influenței compușilor cu sulf asupra sensibilității benzinelor la tetraetil-plumb este indicat să nu se trateze benzinele cu soluție „doctor", deoarece transformarea mercaptanilor în disulfuri mărește efectul nociv. Este preferabil să se înlăture cea mai mare parte din mercaptani

Tabela 14. Influența proporției compușilor cu sulf asupra unor benzine cu compoziție diferită

Compoziția combustibilului	Cifra octanică la benzina compusă din:		
	60% toluen + 40% *n*-heptan +	70% ciclohexan + 30% *n*-heptan	60% *i*-octan + 40% *n*-heptan
Benzină + 0,8 cm³ TEP/l	*78,5*	*81,0*	*83,0*
Benzină + 0,02% izobutil-mercaptan . .	75,5	77,5	78,5
Benzină + 0,05% izobutil-mercaptan . .	73,5	76,5	75,0
Benzină + 0,10% izobutil-mercaptan . .	*71,5*	*76,0*	*72,0*
Benzină + 0,02% sulfură de etil . . .	77,0	80,0	80,0
Benzină + 0,05% sulfură de etil . . .	75,5	79,0	78,0
Benzină + 0,10% sulfură de etil . . .	*73,5*	*78,5*	*75,0*
Benzină + 0,02% disulfură de etil . . .	76,5	79,0	79,0
Benzină + 0,05% disulfură de etil . . .	73,0	77,5	78,0
Benzină + 0,10% disulfură de etil . . .	*72,0*	*75,5*	*73,0*
Benzină + 0,10% 3-metil-tiofen	75,5	77,5	78,5

Scanned with OKEN Scanner

prin spălare cu leșii, și numai mercaptanii puțin solubli (cei superiori, mai puțin nocivi) să fie oxidați în disulfuri.

5. *Măsurarea detonației*. S-au făcut numeroase încercări pentru a determina gradul de detonație al unui combustibil de motor, după constantele sale fizico-chimice; dar deși există o strînsă legătură între constituția chimică a benzinelor și nedetonanța lor, nu s-a putut stabili o metodă suficient de precisă pentru calculul cifrei octanice pe această cale. Chiar atunci cînd s-au putut stabili unele relații matematice între acestea și cifra octanică, ele nu au o valoarea generală, ci pot fi aplicate numai în cazurile studiate.

Determinarea gradului de detonație se face cu mijloace prin care se reproduc cît mai exact condițiile de ardere din practică. În acest scop se folosesc motoare în care combustibilul este ars în condiții de temperatură și de turație asemănătoare cu cele din practică, provocînd detonația prin schimbarea regimului de compresie.

Motoarele de încercare a benzinelor funcționează după ciclul Otto; ele au un singur cilindru, al cărui cap este mobil, cu poziție reglabilă, astfel încît să se poată varia spațiul mort și, deci, raportul de compresie; turația motorului se menține constantă cu ajutorul unui electromotor sincron, cu care motorul este cuplat.

S-au elaborat numeroase metode pentru determinarea cifrei octanice, urmărindu-se, în fiecare metodă, aplicarea condițiilor speciale în care funcționează anumite motoare. Dintre ele se aplică următoarele patru metode, în care se folosește un motor cu un cilindru avînd diametrul de 82,5 mm, cursa pistonului de 114,3 mm și capacitatea utilă de 596 cm^3:

Metoda STAS 26-49. Motorul de încercări este de tipul C.F.R., A.S.T.M., de construcție Waukesha, ale cărui caracteristice de construcție și de regim sînt indicate în detaliu în STAS 26-49 (v. și tabela 15).

Turația motorului este de 900+9 rot/min, iar temperatura în anumite părți ale motorului este menținută strict constantă (temperatura cămășii de răcire, 100° C, iar cea a amestecului carburant, 149° C, în care scop, acesta este preîncălzit cu un termoelement reglabil). Dispozitivul de alimentare este reprezentat schematic în fig. 4.

Aerul de carburație nu trebuie să conțină mai multă apă decît cantitatea cuprinsă în aerul saturat cu vapori de apă la 0° C; de aceea, el este trecut printr-un turn cu gheață, în care surplusul de apă adus de aerul atmosferic se condensează. Din turnul cu gheață, aerul pătrunde în conducta aductoare (fig. 4).

În metoda STAS, avansul de aprindere este cuprins între 19 și 26° și variază în mod automat cu raportul de compresie; cînd acesta este de 5,0, avansul aprinderii atinge 26°.

Pentru efectuarea determinării, motorul este înzestrat cu un sistem electromecanic de măsurare a detonației, sistem care se compune dintr-un dispozitiv cu ac săritor și un dispozitiv indicator.

— Dispozitivul cu ac săritor, care este constituit dintr-o diafragmă metalică circulară, se încastrează în capul motorului la un orificiu prevăzut anume. Suprafața liberă a diafragmei oscilează sub acțiunea deplasărilor alternative (vibratorii) ale masei gazoase mai mult sau mai puțin detonante; oscilațiile diafragmei sînt transmise, cu ajutorul „acului săritor" (o vergea metalică) așezat perpendicular în centrul ei, la un întrerupător cu lamele elastice, care stabilesc și întrerup succesiv un circuit electric. Oscilațiile pot fi astfel transformate în fluctuații variabile la trecerea curentului prin întrerupătorul lamelar.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 15. Caracteristicile funcţionale ale motoarelor pentru determinarea cifrei octanice

Nr. crt.	Condiţiile de funcţionare	Metoda STAS 26-49	Metoda motorului de încercări	Metoda aviaţiei 1-C	Metoda specială 3-C
1	Turaţia, în rot/min.	900	600	1 200	1 800
2	Temperatura cămăşii de răcire, în °C	100	100	190	190
3	Natura lichidului de răcire	apă	apă	etilenglicol	etilenglicol
4	Temperatura aerului, în °C	necontrolată	necontrolată	52	108—110
5	Temperatura amestecului carburant, în °C	149	necontrolată	104—105	necontrolată
6	Avansul aprinderii	26°C înainte de punctul mort superior, la raportul de compresie 5; pentru alt raport de compresie, avansul se schimbă în mod automat	13°C înainte de punctul mort superior pentru orice raport de compresie	35°C înainte de punctul mort superior, pentru orice raport de compresie	45°C înainte de punctul mort superior, pentru orice raport de compresie
7	Compoziţia amestecului corespunde la	... detonaţia maximă	...detonaţia maximă	...detonaţia maximă	...începutul detonaţiei
8	Temperatura uleiului, în °C	55—68	—	60—71	76—81
9	Amestecul de combustibil cu care se stabileşte detonaţia	65% i-octan şi 35% *n*-heptan	70% i-octan şi 30% *n*-heptan	87% i-octan şi 13% *n*-heptan; la compararea cu benzen chimic pur, indicaţiile termocuplului trebuie să fie aceleaşi	nu este necesar; determinările se fac la un raport de compresie constant şi egal cu 7,0
10	Raportul de compresie la care se stabileşte detonaţia etalon, la 760 mm col. mercur	5,3	5,75	—	—
11	Modul de măsurare a detonaţiei	cu ac săritor	cu ac săritor	cu termocuplu	auditiv sau cu un osciloscop
12	Modul de măsurare a intensităţii detonaţiei	...prin schimbarea raportului de compresie	...prin schimbarea raportului de compresie	... prin schimbarea raportului de compresie	...compresia la admisie
13	Limitele de variaţie a raportului de compresie	4,0—10,0	4,0—10,0	4,0—10,0	4,0—10,0

Scanned with OKEN Scanner

— Dispozitivul indicator, care măsoară detonația, funcționează astfel: un curent constant, produs de un generator mic, circulă în circuit prin întrerupătorul lamelar și printr-o rezistență de încălzire. Cu cît detonațiile din motor sînt mai intense și, deci, cu cît oscilațiile sînt mai frecvente, cu atît lamelele sînt mai mult timp în contact; prin aceasta, rezistența la trecerea

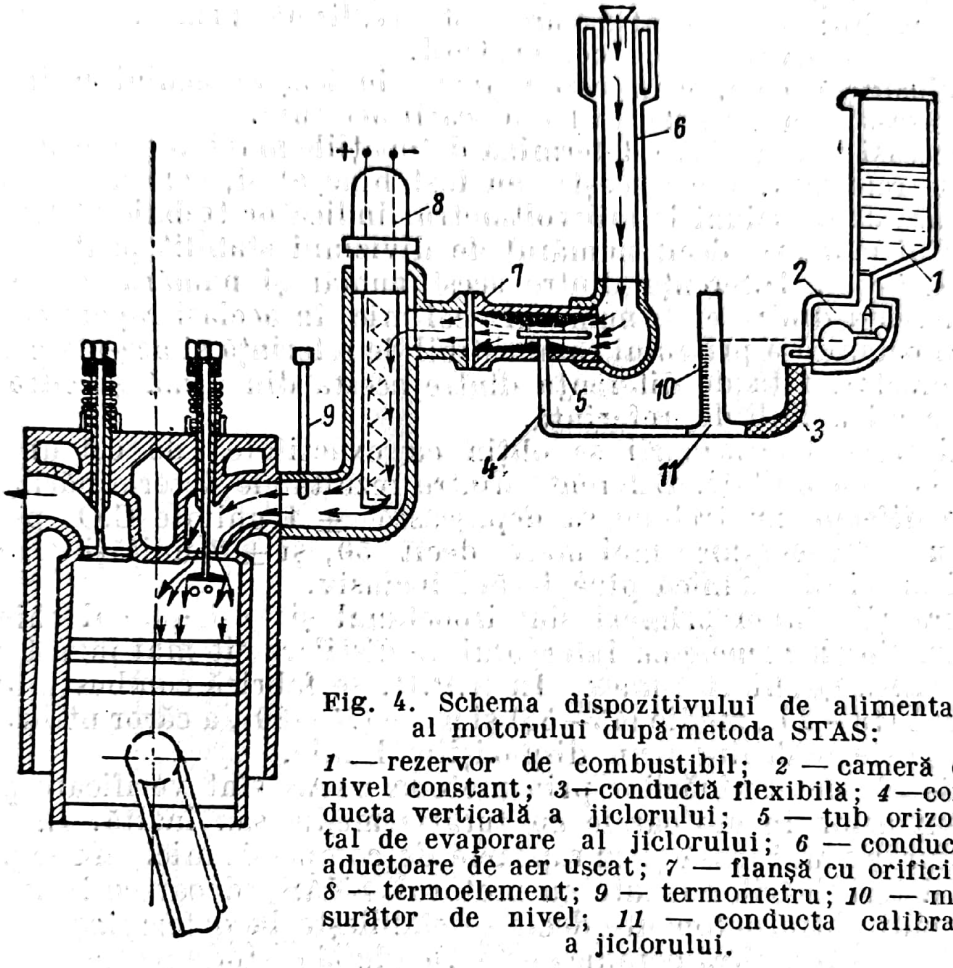


Fig. 4. Schema dispozitivului de alimentare al motorului după metoda STAS:

1 — rezervor de combustibil; *2* — cameră de nivel constant; *3* — conductă flexibilă; *4* — conducta verticală a jiclorului; *5* — tub orizontal de evaporare al jiclorului; *6* — conductă aductoare de aer uscat; *7* — flanșă cu orificiu; *8* — termoelement; *9* — termometru; *10* — măsurător de nivel; *11* — conducta calibrată a jiclorului.

curentului în unitatea de timp este mai mare, iar temperatura rezistenței este mai înaltă. Un termocuplu cu milivoltmetru indică forța electromotoare din termocuplu și, indirect, intensitatea detonării din motor.

Prin compararea detonațiilor provocate de combustibilul de cercetat și de anumiți combustibili etalon, se determină gradul de detonanță al celei dintîi. Cele mai multe metode curente, ca și metoda STAS, folosesc, drept combustibil etalon, izooctan și *n*-heptan, sau combustibili etalon de referință secundară, etalonați cu amestecuri de aceste hidrocarburi.

Determinarea cifrei octanice se face în modul următor:

Se pune motorul în mișcare cu ajutorul electromotorului și se stabilesc circuitele electrice de încălzire a uleiului și a aerului. Se pornește motorul alimentîndu-l cu un combustibil oarecare, pînă cînd a ajuns la regimul prescris de temperatură (tabela 15). În acel moment se începe determinarea, care se face prin tatonări, din aproape în aproape; în acest scop se face alimentarea motorului

cu combustibilul de cercetat, care se găseşte în unul dintre cele trei rezervoare de alimentare; în celelalte două se găsesc combustibilii de referinţă, ale căror cifre octanice încadrează cifra octanică a combustibilului de cercetat.

Se reglează compresia astfel, încît să se poată realiza un regim de detonaţie. Detonaţia poate fi auzită, sau poate fi constatată prin indicaţiile milivoltmetrului indicator.

În această poziţie se stabileşte detonaţia maximă prin variaţia raportului combustibil: aer, variaţie care este realizată prin manevrarea, în sus sau în jos, a rezervorului de combustibil.

Se ajustează compresia astfel, încît indicaţiile acului milivoltmetrului să se găsească în zona de mijloc a scării acestuia.

Cu aceeaşi compresie se determină detonaţiile maxime ale celor doi combustibili de referinţă. Dacă aceştia au fost bine aleşi, cele două numere corespunzătoare de diviziuni la milivoltmetrul indicator trebuie să fie unul mai mare şi altul mai mic decît numărul de diviziuni stabilit pentru combustibilul de cercetat. Diferenţa dintre acest număr şi numărul cel mare este, faţă de diferenţa dintre el şi numărul cel mic, în acelaşi raport ca diferenţa dintre cifra octanică a primului combustibil de referinţă şi aceea a combustibilului de cercetat, faţă de diferenţa dintre acesta din urmă şi cifra octanică a celuilat combustibil de referinţă.

Rezultatele determinării se obţin cu exactitatea de 0,1 unităţi şi se rotunjesc la 0,5 unităţi. Diferenţa dintre rezultatele determinărilor făcute la motoare diferite nu trebuie să depăşească $\pm$ 1 unitate C.O. pentru carburanţii cu cifra octanică mai mare decît 50, şi $\pm$ 2 unităţi C.O. pentru carburanţii cu cifra octanică pînă la 50, inclusiv.

Carburanţii etalon primari sînt izooctanul şi *n*-heptanul chimic pur, iar secundari sînt benzinele cu intervalul de distilare cît mai îngust şi cu stabilitatea termică şi chimică mare. În R.P.R. se fabrică combustibili cu cifra octanică mică (18—20), medie (45—55) şi mare (75—80), a căror utilizare (curbe de amestec) este stabilită prin dispoziţiile legale.

Rezultatele determinărilor prin metoda STAS sînt verificate prin comportarea benzinelor în motoarele cu turaţie medie sau înaltă. În cazul motoarelor cu turaţie mai joasă şi cu rapoarte de compresie mici, nu se pot folosi rezultatele determinărilor făcute cu motorul STAS, deoarece benzinele sînt în realitate mai puţin detonante decît se stabileşte la determinare. De exemplu, o benzină a cărei cifră octanică este 70 (după metoda STAS) se comportă, în motoarele cu turaţie joasă, ca şi cum cifra octanică ar fi 78—82.

Pentru astfel de cazuri determinarea nedetonanţei se face cu ajutorul unui motor cu turaţie mai joasă.

Metoda motorului de încercări. După această metodă, mai veche, care foloseşte un motor asemănător cu motorul pentru metoda STAS, dar avînd un raport fix combustibil : aer, se fac determinări la turaţia de numai 600 rot/min şi cu un avans constant de numai 13° faţă de punctul mort superior.

În acest motor, benzinele sînt mai puţin detonante datorită vitezei mai mici a pistonului. Etalonarea detonaţiei maxime nu se face cu un amestec de 65% izooctan şi 35% *n*-heptan, ci cu unul mai puţin detonant (70% izooctan şi 30% *n*-heptan), cu care, la raportul de compresie $\varepsilon = 5{,}75$ (la 600 rot/min), se obţine o detonaţie de intensitate egală cu aceea obţinută în motorul STAS (900 rot/min) la raportul de compresie $\varepsilon = 5{,}30$.

Diferenţele care se obţin la determinările făcute cu o aceeaşi benzină la două motoare diferite (STAS şi „încercări") depind de natura chimică a ben-

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 16. Comparaţie între determinări de cifra octanică după metoda „STAS" şi după metoda motorului de încercări

Natura benzinei	Cifra octanică după „STAS"		Cifra octanică, după metoda motorului de încercări			
			Benzina pură		Benzina + 0,8 cm³ TEP/l	
	Benzina pură	Benzina + 0,8 cm³ TEP/l	cifra octanică, în limite	diferenţa medie	cifra octanică, în limite	diferenţa medie
Benzină din ţiţei parafinos	55		55—56	0		
Benzină din ţiţei asfaltatos	72		74—78	4		
Gazolină . . .	70		72—75	3,5		
Benzina de cracare	65		71—75	8		
	67		74—78	9		
	69		77—81	10		
	71		81—86	12,5		
	73		84—87	12,5		
Benzina de polimerizare termică	74		86—90	14		
	78		94—98	18		
Benzină de cracare catalitică	75	80,5	80—86	8	91—93	11,5
	77	82	84—90	10	90—97	11,5
	79	84	87—93	11	91—98	10,5
	81	88	90—96	12	94—101	9,5
	83		91—98	11,5		
	85		92—98	10		
	87		92—99	8,5		
	89		93—99	7		

zinei; ele sînt mai mari la benzinele sintetice decît la cele naturale. Diferenţele sînt cu atît mai mari, cu cît cifra octanică este mai mare (tabela 16).

M e t o d a 1 - C . Această metodă se aplică în cazul benzinelor de avion, a căror cifră octanică este mai mică decît 100. Aparatul folosit este motorul Waukesha (STAS 26-49), amenajat special în acest scop. Turaţia motorului este de 1 200 rot/min, iar avansul de aprindere este mai mare decît în metoda STAS, şi anume de 35°. Deoarece, la o astfel de turaţie, presiunea influenţează prea puţin autoaprinderea, astfel încît efectul ei nu poate fi corectat printr-o variaţie a avansului, acesta rămîne neschimbat la 35°, oricare ar fi valoarea raportului de compresie cu care se face determinarea cifrei octanice. Temperatura uleiului este menţinută între 60 şi 71°C, iar temperatura lichidului de răcire (etilenglicol) a cilindrului, între 185 şi 195°C; amestecul carburant este preîncălzit la 105°C.

Deoarece detonaţia maximă se obţine la compresii relativ foarte mari, nu se poate folosi, pentru a măsura intensitatea detonaţiei, dispozitivul cu ac săritor, ci un termocuplu de fier-constantan (tip 15-C5-2A), care se montează în capul motorului, în locul diafragmei; acest termocuplu este conexat la un

Scanned with OKEN Scanner

indicator de temperatură (milivoltmetru sau potenţiometru), care indică cu suficientă precizie diferenţele de temperatură de 1°C.

Etaloanele primare folosite sînt aceleaşi: izooctanul şi *n*-heptanul.

M e t o d a 3-C . Această metodă se aplică la benzinele de avion cu cifra octanică mai mare decît 100, şi, spre deosebire de metodele folosite pentru determinarea cu motorul Waukesha, ea nu este o metodă de interpolare la funcţionarea într-un singur regim de compresie, ci o metodă de comparaţie în cazul în care motorul este alimentat cu amestecuri diferite.

Aparatul folosit după această metodă este un motor monocilindric, diferit de motorul Waukesha (STAS 26-49). Pentru a realiza un regim de ardere cît mai asemănător cu cel din motoarele de avion, turaţia motorului 3-C este de 1 800 rot/min; avansul de aprindere este menţinut constant la 45° de la punctul mort superior, iar temperatura lichidului de răcire (etilenglicol) a cilindrului trebuie să fie cuprinsă între 185 şi 195°C.

Modul de funcţionare a motorului 3-C se aseamănă cu acela al motorului de avion cu compresor şi cu carburator de presiune, Detonaţia se produce mai ales prin compresie la admisie, ca o urmare a tendinţei de autoaprindere a combustibilului, înainte de producerea scînteii.

Gradul de detonanţă al combustibilului se stabileşte grafic prin trasarea curbelor de variaţie a detonaţiei în funcţie de raportul dintre cantitatea de combustibil şi cea de aer, r_c.

Determinarea experimentală constă în a măsura presiunea la care se produce denotaţia, cînd compoziţia aerului carburant, adică r_c, variază. Se lasă motorul să funcţioneze cu un anumit amestec carburant şi, treptat, se măreşte compresia, pînă cînd se produce detonaţia; se citeşte la osciloscop presiunea medie indicată, p_i.

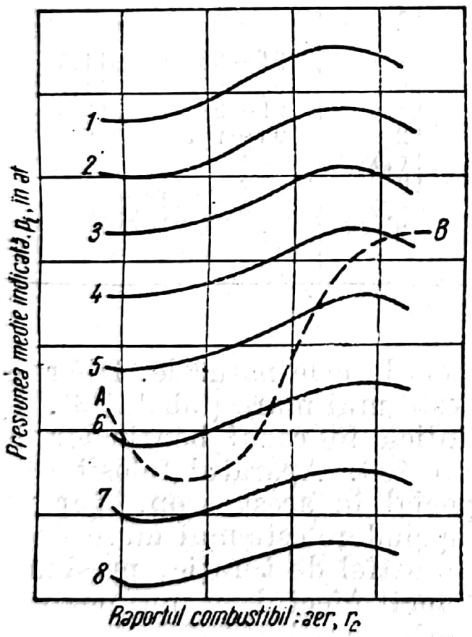


Fig. 5. Curba presiunilor de detonaţie *A—B*, înscrisă pe reţeaua curbelor de detonaţie (*1—8*), ale etaloanelor.

Se repetă, apoi, determinarea cu diferite amestecuri carburante r'_c , r''_c , r'''_c,..., se stabilesc diversele valori p'_i , p''_i , p'''_i , ... şi se trasează curba acestei funcţii. Pentru uşurinţă se trasează această curbă pe o diagramă a curbelor corespunzătoare ale combustibililor-etalon (de exemplu, fig. 5, curbele *1—8*), ale căror cifre octanice sînt cunoscute. Prin interpolare se poate determina grafic cifra octanică a combustibilului necunoscut la oricare compoziţie a amestecului.

Scara octanică care depăşeşte cifra octanică de 100 este bazată pe etaloane primare formate din izooctan cu tetraetil-plumb în proporţii diferite (tabela 17).

Spre deosebire de motoarele de automobil, cele de avion trebuie să fie astfel construite, încît să funcţioneze în regimuri mult diferite între ele. Regimurile limită sînt:

— funcţionarea cu amestec sărac (exces de aer) şi cu presiune medie la valoarea minimă, care corespunde funcţionării economice cu viteză moderată şi sarcină mică;

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 17. Compoziţia etaloanelor cu cifra octanică mai mare decît 100 (izooctan-TEP)

Adaos de TEP, în cm³/l	Cifra octanică (3-C)	Adaos de TEP, în cm³/l	Cifra octanică (3-C)	Adaos de TEP, în cm³/l	Cifra octanică (3-C)
0,0	100,0	0,18	119,6	0,60	145,5
0,02	103,0	0,20	121,3	0,65	146,8
0,04	105,8	0,25	125,2	0,70	148,1
0,06	108,2	0,30	128,7	0,80	150,5
0,08	110,5	0,35	132,7	0,90	152,3
0,10	112,5	0,40	136,0	1,00	154,3
0,12	114,4	0,45	139,0	1,10	156,2
0,14	116,2	0,50	141,6	1,20	158,5
0,16	117,9	0,55	143,7	1,30	160,7

— funcţionarea cu amestec bogat şi presiune medie la valoarea maximă, care este necesar la regimul forţat (ascensiune rapidă, performanţe de luptă, viteză mare de lungă durată).

Curbele din fig. 5 dovedesc că benzinele au cifre octanice diferite după regimul de lucru al motorului; acesta este cazul la aproape toţi combustibilii de avion cunoscuţi. De aceea este indicat să se aleagă combustibilii după natura sarcinii avionului. Din fig. 6, care reprezintă variaţiile cifrei octanice a două benzine cu raportul combustibil : aer, rezultă că, deşi benzinele au aproximativ aceeaşi nedetonanţă (107,8 şi 108,5), ele se comportă diferit în motor, prima (AA') fiind indicată pentru un amestec sărac ($r_c = 0{,}85$), adică pentru un regim economic de cursă, pe cînd cea de a doua (BB'), dimpotrivă ($r_c = 1{,}11$), pentru un regim forţat.

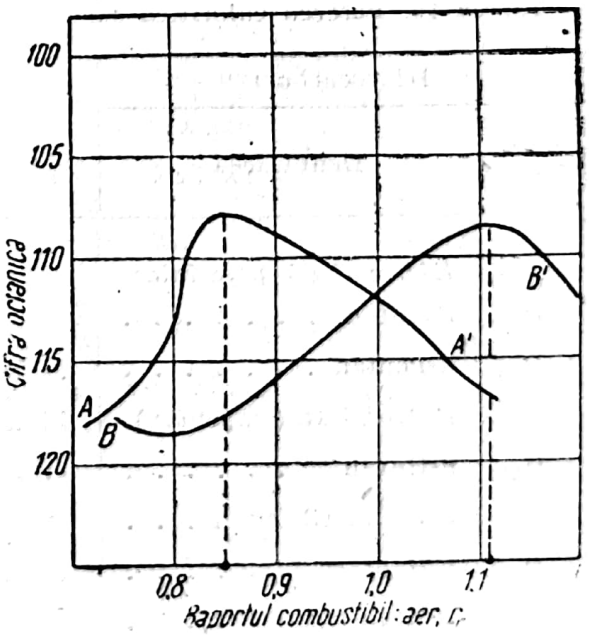


Fig. 6. Variaţia cifrei octanice cu compoziţia amestecului carburant.

Faptul că benzinele se comportă diferit în motorul de avion (cu compresor) şi în motorul obişnuit, reiese clar din tabela 18, în care sînt date rezultatele arderii, în motorul 3-C, a unor combustibili consideraţi cu cifra octanică mare, după determinările făcute în motorul Waukesha-STAS.

Din examinarea tabelei reiese că gradul de detonaţie al benzinelor cu cifra octanică mare în motorul 3-C depinde, într-o măsură apreciabilă, de na-

tura hidrocarburilor care le compun. Hidrocarburile aromatice şi cicloparafinice sînt mai termorezistente în aceste condiţii decît izoparafinicele.

Tabela 18. Comportarea unor benzine de avion în motoare diferite

Combustibili cu adaos de TEP,	Compoziţia			Cifra octanică în motorul Waukesha-STAS	Comportarea în motorul de avion
	hidrocarburi parafinice, în %	hidrocarburi cicloparafinice, în %	hidrocarburi aromatice, în %		
Benzina 78 C.O. + 3,5 — 3,8 cm³ TEP/kg	39	18,5	42,5	92—93	nu detonează
Benzina 78 C.O.+4 cm³ TEP/kg . . .	33,8	65	1,2	94,5	nu detonează
Benzina 78 C.O. (50%) + benzen (50 %) + +4 cm³ TEP/kg	44	20	36	93	nu detonează
Benzina 78 C.O. + 4 cm³ TEP/kg .	84	14	2	96,5	detonează
Benzina cu alchilat + 2 cm³ TEP/kg	90	7	3	98	detonează
Benzina cu alchilat +4 cm³ TEP/kg .	76	20	4	98	detonează

Tabela 19. Puterea calorifică superioară a unor hidrocarburi parafinice şi olefinice

Hidrocarburi		H_s, kcal/kg	Hidrocarburi		H_s, kcal/kg
Formula	Denumirea		Formula	Denumirea	
	Hidrocarburi parafinice		C_8H_{18}	2-Metil-heptan	11 420
C_4H_{10}	*n*-Butan	11 790		2,5-Dimetil-hexan . . .	11 396
C_5H_{12}	*n*-Pentan	11 551		3,4-Dimetil-hexan . . .	11 401
	Metil-butan (izopentan)	11 620		2,2,4-Trimetil-pentan	11 450
C_6H_{14}	*n*-Hexan	11 490	$C_{10}H_{22}$	*n*-Decan	11 328
	2,3-Dimetil-butan . . .	11 679		*Hidrocarburi olefinice*	
C_7H_{16}	*n*-Heptan	11 374	C_4H_8	Izobutenă	11 618
	2-Metil-hexan	11 490	C_5H_{10}	2-Metil-butena-(1) . . .	11 355
	3-Metil-hexan	11 490		*n*-Pentena-(1)	11 475
	2,2,3-Trimetil-butan .	11 480	C_6H_{12}	Hexenă	11 324
C_8H_{18}	*n*-Octan	11 408			

Scanned with OKEN Scanner

Cercetările practice făcute la numeroase motoare de avion cu compresor au dovedit că, pentru acest tip de motoare, sînt indicate benzinele sintetice (alchilat, izopentan, neohexan, triptan, izooctan), cu un adaos de aromatice (toluen, xileni, cumen, etil-benzen etc.) în proporţie de cel mult 4 : 1.

η) *Puterea calorifică* Pentru motorul mobil şi, mai ales, pentru motorul de avion, prezintă o mare importanţă mărimea cantităţii de combustibil pe care trebuie să o transporte. Din acest punct de vedere, combustibilii cei mai potriviţi pentru astfel de motoare sînt aceia care dezvoltă cît mai multă căldură la unitatea de greutate.

În general, combustibilii lichizi optimi sînt compuşii organici cu un conţinut cît mai mare în hidrogen şi cu unul cît mai mic în oxigen şi în azot, adică hidrocarburile. Puterea calorifică superioară a hidrocarburilor care intră în compoziţia benzinelor este de ordinul a 10 000—11 800 kcal/kg .

Pentru nedetonanţă, în compoziţia unora dintre combustibilii de motor intră şi alcooli inferiori, a căror putere calorifică este de 5 300—8 600 kcal/kg.

Puterea calorifică a principalilor componenţi ai benzinelor este dată în tabelele 19 şi 20.

Puterea calorifică a combustibilului, raportată la unitatea de volum (kcal/l) prezintă importanţă la calculul motorului (jiclorul carburatorului şi conductele de alimentare), cînd combustibilul conţine alcooli sau eter izopro-

Tabela 20. Puterea calorifică a unor hidrocarburi cicloparafinice şi aromatice

Hidrocarburi		H_s, kcal/kg	Hidrocarburi		H_s, kcal/kg
Formula	Denumirea		Formula	Denumirea	
Hidrocarburi cicloparafine			$C_6H_4(CH_3)_2$	*o*-Xilen	10 229
C_5H_{10}	Ciclopentan	11 200		*m*-Xilen	10 256
C_6H_{12}	Ciclohexan	11 128		*p*-Xilen	10 256
	Metil-ciclopentan	11 170	$C_6H_5—C_2H_5$	Etil-benzen	10 296
C_7H_{14}	Cicloheptan	10 945	$C_6H_5—C_3H_7$	*n*-Propil-benzen	10 380
	1,3-Dimetil-ciclopentan	11 110		*i*-Propil-benzen	10 400
	Metil-ciclohexan	11 150	$C_6H_3(CH_3)_3$	1,3,5-Trimetil-benzen	10 420
C_8H_{16}	1,1-Dimetil-ciclohexan	11 100	$C_6H_4\langle^{CH_3}_{C_3H_7}$	1,3-Metil-*n*-propil-benzen	10 450
	1,3-Dimetil-ciclohexan	11 050		1,2-Metil-izopropil-benzen	10 526
	1,4-Dimetil-ciclohexan	10 990		1,3-Metil-izopropil-benzen	10 500
Hidrocarburi aromatice monociclice				1,4-Metil-izopropil-benzen	10 500
C_6H_6	Benzen	10 026			
$C_6H_5—CH_3$	Toluen	10 150			

Scanned with OKEN Scanner

pilic, deoarece, în acest caz, pentru a se realiza, în unitatea de timp, acelaşi efect termic, este necesar să se alimenteze motorul cu un volum mai mare decît în cazul combustibililor formaţi din hidrocarburi pure.

Determinarea puterii calorifice se face cu bomba calorimetrică.

θ) **Acţiunea corosivă a combustibililor.** În afară de acizii minerali, care ar putea fi prezenţi în benzine sub formă de particule coloide, rămase de la fabricaţie printr-un procedeu greşit, benzinele pot conţine substanţe organice, cu caracter acid: acizi graşi, acizi naftenici, fenoli, compuşi cu sulf, sau chiar sulf elementar, cum şi adaosuri cu caracter de inhibitori. Toate aceste substanţe au acţiune agresivă asupra părţilor metalice ale motorului, ale garniturilor şi asupra rezervorului de combustibil.

1. Acizii minerali trebuie înlăturaţi cu desăvîrşire din combustibilii lichizi. Atît în cazul benzinelor de avion (STAS 43-49), cît şi al celor de automobil (STAS 176-49), se cere absenţa completă a acestor substanţe, ceea ce se stabileşte prin decelare cu indicatori (metoda STAS 22-49).

2. Aciditatea organică, datorită acizilor şi fenolilor preexistenţi în benzine ca şi acizilor sulfonici proveniţi dintr-un eventual tratament cu acid sulfuric [1]), are o acţiune corodantă asupra tuturor metalelor uzuale şi chiar asupra plumbului (deşi într-o măsură foarte mică). Zincul, cuprul şi aluminiul sînt atacaţi cu uşurinţă, mai ales în prezenţa oxigenului cald; de aceea, benzinele trebuie să fie eliberate de aceste substanţe prin extracţie alcalină.

Cantitatea de substanţe organice, cu caracter acid, tolerată în benzine trebuie să fie aproape nulă. Determinarea acidităţii se face prin titrare cu potasă alcoolică (STAS 23-49). Limita maximă a acidităţii benzinei de automobil este de 2 mg KOH la 100 cm^3 benzină (STAS 176-49), iar aceea a benzinei de avion este de 1,2 mg KOH la 100 cm^3 benzină (STAS 43-49).

3. Sulful elementar şi compuşii cu sulf sînt, în general, substanţe nocive; hidrogenul sulfurat şi mercaptanii reacţionează, chiar la rece, aproape cu toate metalele şi, în prezenţa oxigenului, dau fenomene continue de coroziune, datorită faptului că, din sulfurile şi din mercaptidele formate, se regenerează hidrogenul sulfurat şi mercaptanii, care reacţionează din nou cu o altă cantitate de metal. Din cauza acestui fenomen, rezervoarele, conductele de benzină şi carburatorul sînt atacate.

Sulful elementar reacţionează, la cald, cu metalele. Alţi compuşi cu sulful, cum sînt sulfurile, sau disulfurile, nu sînt direct agresive; în prezenţa hidrocarburilor nesaturate şi sub acţiunea catalitică a unora dintre metale (în special cuprul şi nichelul), ele se pot reduce, însă trecînd în mercaptani sau în hidrogen sulfurat.

În benzinele de avion (STAS 43-49) se admite un conţinut total în sulf de maximum 0,1%, iar în cele de automobil (STAS 176-49), de maximum 0,2%. Acest sulf trebuie să fie legat în substanţe neagresive, ceea ce se stabileşte prin probe privitoare la lipsa sulfului elementar (proba de coroziune cu lama de cupru, negativă, STAS 40-49) şi la lipsa mercaptanilor (proba Doctor, negativă, STAS 47-49).

Pentru determinarea cantitativă a compuşilor cu sulf pe grupe funcţionale se foloseşte metoda de dozare consecutivă a acestor compuşi. Această metodă combină reacţiile de precipitare a compuşilor cu sulf cu metoda de dozare a sulfului total prin ardere în lampa cu fitil sau în bomba calorimetrică (STAS 119-49). Din benzina de cercetat se separă, pe rînd, hidrogenul sulfurat, sulful

[1]) Alchilarea sau rafinarea benzinelor cracate.

Scanned with OKEN Scanner

elementar, mercaptanii, disulfurile, sulfurile etc.; după fiecare separare se determină sulful total rămas. Diferenţa dintre două arderi consecutive reprezintă sulful din compuşii separaţi prin reacţia corespunzătoare de precipitare.

Desfăşurarea lucrării este următoarea:

Operaţia I: dozarea sulfului total din benzina de cercetat, prin arderea unei porţiuni de benzină;

Operaţia II: precipitarea hidrogenului sulfurat cu acetat de cadmiu, din întreaga probă de benzină rămasă;

Operaţia III: dozarea sulfului total, prin arderea unei porţiuni din benzina rămasă de la operaţia II, după separarea precipitatului;

Operaţia IV: precipitarea sulfului prin agitare cu mercur metalic, din întreaga probă de benzină rămasă;

Operaţia V: dozarea sulfului total prin arderea unei mici porţiuni din benzina rămasă de la operaţia IV, după separarea precipitatului de sulfură mercurică;

Operaţia VI: îndepărtarea mercaptanilor din întreaga probă de benzină rămasă, prin precipitare cu soluţie alcoolică de plumbit de sodiu;

Operaţia VII: dozarea sulfului total prin arderea unei mici porţiuni din benzina rămasă de la operaţia VI, după separarea mercaptanilor;

Operaţia VIII: reducerea disulfurilor prin fierberea timp de 3—4 ore (cu refrigerent ascendent) a fracţiunii rămase de la operaţia VI, cu un volum egal de acid acetic glacial şi zinc metalic (1 g Zn la 5 cm^3 acid acetic); disulfurile trec în mercaptani, care sînt îndepărtaţi cu soluţie de plumbit de sodiu, ca mai sus;

Operaţia IX: dozarea sulfului total prin arderea unei mici porţiuni din benzina rămasă de la operaţia VIII;

Operaţia X: precipitarea sulfurilor alchilice cu azotat mercuros;

Operaţia XI: dozarea sulfului din benzina rămasă de la operaţia X.

Rezultatele sînt date de calculele următoare:

sulf total = sulful dozat la operaţia I;

sulf din H_2S = sulful de la operaţia I — sulful de la operaţia III;

sulf elementar = sulful de la operaţia III — sulful de la operaţia V etc.

În general, compuşii cu sulful sînt corosivi în motor, deoarece prin ardere produc bioxid şi trioxid de sulf, care, în prezenţa vaporilor de apă în curs de condensare, dau acizii respectivi. De aceea se recomandă înlăturarea lor din benzină; această necesitate explică şi tendinţa crescîndă de a nu mai practica îndulcirea benzinelor cu soluţie de plumbit de sodiu.

4. Inhibitorii adăugaţi în benzină, pentru a-i înlătura unele defecte funcţionale, sînt uneori nocivi prin acţiunea corosivă pe care o au asupra motorului.

Tetraetil-plumbul produce prin ardere oxid de plumb, care are tendinţa de a se depune pe cilindru, pe piston şi pe supape. Pentru a evita această depunere, care ar provoca, pe de o parte, înrăutăţirea transmiterii căldurii spre cămaşa cu apa de răcire, iar, pe de altă parte, ar produce eroziuni, mai ales la supape, se introduce, o dată cu tetraetil-plumb, o cantitate potrivită de derivaţi bromuraţi şi cloruraţi ai unor hidrocarburi uşoare. În modul acesta oxidul de plumb se transformă în halogenuri volatile, care sînt evacuate o dată cu gazele de ardere.

Totuşi, această acţiune preventivă are efect numai cînd proporţia de plumb din benzină nu este prea mare. Peste o anumită limită nu se poate evita depunerea de oxid de plumb şi, din această cauză, se limitează adaosul de tetraetil-plumb la maximum 1,2 cm^3/l, ceea ce corespunde la circa 1,8 cm^3/l etil-fluid.

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea conţinutului în plumb al benzinei se determină după STAS 990-50, dozîndu-l sub formă de sulfat de plumb,

Acţiune corosivă exercită şi unii inhibitori de oxidare, care sînt introduşi în benzinele de cracare pentru a evita formarea gumelor. Unii dintre aceştia au constituţie fenolică, de aceea, proporţia în care sînt adăugaţi în benzine este limitată, deşi eficacitatea lor este mare.

În tabela generală 21 sînt date limitările impuse de standarde pentru ca benzinele de motoare să satisfacă exigenţele operative şi constructive ale funcţionării şi ale întreţinerii motoarelor.

b) Petroluri pentru motoare cu explozie. Carburanţi grei

Din această grupă de combustibili fac parte fracţiunile medii care distilă între 100 şi 300°C, cunoscute sub denumirile comune de benzină grea, ligroină, petrol uşor, petrol „tractor". Acestea servesc la alimentarea motoarelor Otto, cu raport de compresie mic, de obicei sub 4, prevăzute cu dispozitive de preîncălzire a combustibilului cu gazele de scăpare (eşapament) sau cu apă caldă.

Acest tip de motoare cu turaţie mai joasă sînt folosite la maşinile stabile (mori, uzine mici, gatere etc.), dar mai ales la tractoarele agricole şi industriale. Ele sînt mai robuste şi, deci, mai grele decît motoarele cu benzină; prin faptul că presiunea medie de ardere este mai joasă, motoarele cu petrol sînt mai puţin sensibile la variaţiile de calitate a combustibilului, şi, în general, mai puţin exigente.

Proprietăţile specifice ale acestor combustibili sînt următoarele:

α) **Puritatea**. Pentru a nu înfunda conducta de alimentare şi jiclorul carburatorului, petrolul de motor nu trebuie să cuprindă impurităţi mecanice în suspensie; la rece (15—20°C), el trebuie să fie limpede şi, după două ore de şedere liniştită într-un cilindru de sticlă (cu diametrul de 35—40 mm), nu trebuie să depună nici apă, nici pulberi (STAS 120-49).

β) **Fluiditatea**. Petrolurile sînt suficient de fluide la temperatura atmosferică, astfel încît nu se pun condiţii speciale de viscozitate. Nu se pun nici condiţii limitative pentru congelare sau separare de componenţi care devin insolubili la temperaturi joase. Această din urmă condiţie nu este necesară, deoarece motoarele cu petrol nu funcţionează de obicei la temperaturi deosebit de joase (—20°C); afară de aceasta, din cauza condiţiilor de nedetonanţă mare, care sînt impuse totdeauna petrolului de motoare, el nu poate conţine hidrocarburi congelabile la această temperatură[1]) într-o proporţie atît de mare încît să se producă o insolubilizare.

Dacă, totuşi, este necesar ca motorul să funcţioneze excepţional la astfel de temperaturi joase, el va fi alimentat cu o fracţiune mai uşoară, sau chiar cu benzină de automobil; în acest caz, fără preîncălzire a combustibilului.

γ) **Depuneri de substanţe răşinoase**. Petrolurile care separă substanţe insolubile în hidrocarburi, cu caracter solid sau gumos, datorită unor reacţii chimice de polimerizare sau de oxidare, nu pot fi folosite drept combustibili de motoare. Din această cauză sînt excluse de la o astfel de utilizare petrolurile care s-ar separa din produsele de cracare.

Această condiţie de stabilitate chimică, care nu se punea în cazul benzinelor din distilarea ţiţeiului, este necesară la petrolurile de distilare, deoarece cantitatea mai mare de hidrocarburi cu duble legături neconjugate (ciclene) şi,

---

[1]) Dodecan (p.f. = 216,2°C; p.t. = — 9,65°C); tridecan (p.f. = 234°C; p. t. = —6°C); tetradecan (p.f. = 251°C; p.t. = + 5,5°C); pentadecan (p.f = 268°C; p.t. = 10°C).

Tabela 21. Limitări standardizate pentru benzine de automobil și d

Specificații calitative	Benzine de automobil								
Componenții	Benzine naturale, gazolina și diverse benzine sintetice (în special benzina cracată)					Benzine naturale		Benzine naturale alchilat, sau hid	
Standardul	STAS 176-49	STAS 176-49	GOST 2084-48	GOST 2084-48	GOST 2084-48	STAS 43-49	STAS 43-49	GOST 1012-46	GOST 1012-46
Marca	tip A	tip B	A-66	A-70	A-74	tip A	tip B	B 95/115	B 92/120
1. *Puritatea*									
Apă și impurități	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Claritate la 15°C						transp.	transp.	transp.	transp.
Culoare Saybolt, minimă	21	23				28	28		
Punct de congelare, în °C, maximum						—60	—60		
2. *Fluiditatea*									
Viscozitatea, în cSt la 20°C, max.									
3. *Stabilitatea-natura chimică*									
Gume actuale la 100 cm³, în mg, max.	10	6	10	10	6	2	2	2	2
Perioada de inducție, în min., minimă			240	240	600				
Cifra de iod (Margoses), în g J/100 g benzină, max.								10	10
Punct de anilină [1]), în °C									
4. *Condițiile de vaporizare*									
Distilare fracționată în %									
Punct inițial, în °C	max. 55	35—50			min. 35	min. 40	min. 40	min. 40	min. 40
până la 75°C, min.						10	10		
până la 100°C,, min.	30	30				50	50		
până la 150°C,						90	90		
până la 195°C, min.	96,5								
10% distilă până la temperatura, în °C			79	79	70			82	88
40% distilă peste temperatura, în °C								75	75
50% distilă până la temperatura, în °C			145	145	105			105	105
90% distilă până la temperatura, în °C			195	195	165			145	145
97,5% distilă până la temperatura, în °C								180	180
Punct final, în °C, max.	200	200	205	205	180	170	170		
5. *Volatilitatea*									
Tensiune de vapori la 37,8°C, în mm col. mercur. max.	500	450	500	500	500	350	390	360	360
idem, în mm col. mercur, min.									
6. *Comportarea în motor*									
a) Cifra octanică, metoda STAS în stare naturală, min.	66	60			74	72	70		
cu 1,6 cm³ TEP/l, min.						90	85		
cu 1,5 cm³ R.9/kg, min.			66	70				95	92
cu max. 4 cm³ R.9/kg, min.									
cu 0,05 cm³ TEP/l, min.									
cu 0,8 cm³ TEP/l, min.									
b) Cifra octanică, 3-C (amestec bogat)									
cu 1,0 cm³ TEP/l, min.									
cu 1,2 cm³ TEP/l, min.								115	120
cu 3,3 cm³ R.9/kg, min.									
cu 4,0 cm³ R.9/kg, min.									
7. *Acțiunea agresivă*									
Aciditate minerală	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aciditate organică în mg KOH/100 cm³, max.	2	2	3	3	2	1,2	1,2	1,2	1,
Proba Doctor	negativă	negativă	negativă	negativă	negativă	negativă	negativă	negativă	negat
Proba de coroziune (lamă cupru)	negativă	negativă	negativă	negativă	negativă	negativă	negativă	0,05	0,0
Conținut în sulf, în %, max.	0,1	0,1	0,15	0,15	0,1	0,05	0,05		

[1]) v. mai departe

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 21. Limitări standardizate pentru benzine de automobil şi de avion, grupate după cerinţele motoarelor

ne de automobil			Benzine de avion											
gazolina şi diverse benzine (special benzina cracată)			Benzine naturale		Benzine naturale cu adaos de izooctan alchilat, sau hidrocarburi aromatice				Benzine catalitice		Benzine naturale cu extracţie aromatice		Benzina na izoparaf.	
GOST 2084-48	GOST 2084-48	GOST 2084-48	STAS 43-49	STAS 43-49	GOST 1012-46	GOST 1012-46	GOST 1012-46	GOST 1012-46	GOST 3784-48	GOST 3784-48	GOST 3737-47	GOST 3737-47	GRAD	GR
A-66	A-70	A-74	tip A	tip B	B 95/115	B 92/120	B-89	B-70	B 100/130	B 95/130	BE-92	BE-95/130	80	91
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
			transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	tra
			28	28										
			—60	—60					—60	—60	—60	—60		
													0,60	0,(
10	10	6	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
240	240	600												
					10	10	15	15			15	15		
													61—63	58–
		min. 35	min. 40	min. 40	min. 40	min. 40	min. 40	min. 40	min. 40	min. 40	min. 40	min. 40		
			10	10										
			50	50										
			90	90										
79	79	70			82	88	88	88	75	75	88	88	63—66	64–
					75	75	75	75	75	75	75	75		
145	145	105			105	105	105	105	105	105	105	105	88—92	88–
195	195	165			145	145	145	145	145	145	145	145	113—117	111–
					180	180	180	180	180	180	180	180		
205	205	180	170	170										
500	500	500	350	390	360	360	360	360	360	360	360	360	360	350
								240	240					
		74	72	70				70	98,6	95	70	70		
			90	85										
66	70				95	92	89	89			92	95	80	
									130					
					115	120				130		130		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
3	3	2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2		
negativă 0,15	negativă 0,15	negativă 0,1	negativă negativă 0,05	negativă negativă 0,05	negativă 0,05	negativă 0,05	negativă 0,05	negativă 0,05	negativă 0,05	negativă 0,05	negativă 0,05	negativă 0,05	negativă 0,05	negativă 0,01

avion

ilitice	Benzine naturale cu extracție aromatice		Benzina naturală (50—175°C) cu hidrocarburi izoparafinice și aromatice sintetice și cu alchilat			
OST 784-48	GOST 3737-47	GOST 3737-47	GRAD	GRAD	GRAD	GRAD
95/130	BE-92	BE-95/130	80	91/98	100/130	115/145
0 ransp.	0 transp.	0 transp.	0 transp.	0 transp.	0 transp.	0 transp.
—60	—60	—60				
			0,60	0,60	0,60	0,62
2	2	2				
	15	15	61—63	58—60	64—67	68—70
in. 40	min. 40	min. 40				
75	88	88	63—66	64—66	64—67	64—67
75	75	75				
105	105	105	88—92	88—92	94—97	98—100
145	145	145	113—117	111—116	118—119	117—121
180	180	180				
360	360	360	360	350	350	350
95	70	70				
	92	95	80	98		
					130	145
130		130				
0	0	0	0	0	0	0
1,2	1,2	1,2				
egativă 0,05	negativă 0,05	negativă 0,05	negativă 0,01	negativă 0,01	negativă 0,01	negativă 0,03

Scanned with OKEN Scanner

uneori, chiar a olefinelor care compun aceste petroluri, cum şi prezenţa unor substanţe cu caracter fenolic, provoacă fenomene de rezinificare lentă.

În petrolul de motor, cantitatea acestor răşini existente în momentul utilizării este limitată la maximum 40 mg /100 cm^3 petrol; determinarea se face prin evaporare în pahar de sticlă (STAS 49-49).

Pentru a satisface această condiţie, unele petroluri cu caracter nesaturat (din ţiţeiuri asfaltoase) trebuie supuse unei rafinări cu acid sulfuric şi sodă (STAS 1000-50, petrol „tractor", tip A).

δ) **Distilarea fracţionată.** Din cauza volatilităţii mici a petrolului la temperatura atmosferică, nu se poate porni motorul cu petrol. Cum la această temperatură aerul nu poate fi carburant, motorul se porneşte cu benzină, pînă cînd, atît rezervorul de alimentare, cît şi motorul sînt suficient de calde pentru a provoca evaporarea petrolului şi a menţine compoziţia amestecului carburant.

Pentru o funcţiune normală, petrolul trebuie să aibă o compoziţie fracţională determinată. STAS fixează proporţia volumetrică de fracţiuni care distilă pînă la 200°C, pînă la 275°C, cum şi punctul final, pentru ca să se asigure vaporizarea, trecerea uşoară la sarcina maximă şi, respectiv, evitarea diluării uleiului din carter.

Standardele sovietice prevăd la două calităţi de petrol de motor: „petrol tractor uşor" (GOST 3131-50) şi „petrol tractor octanic" (GOST 4917-49). condiţii limitative de temperatură pentru 10%, 50%, 90% şi 98%.

Dat fiind însă că motoarele cu petrol, prin însuşi faptul că funcţionează la compresii mici, nu pot avea o flexibilitate prea mare[1]), ele sînt construite pentru a funcţiona într-un regim puţin variabil. Se construiesc motoare cu petrol uşoare şi grele, pentru care se fabrică mai multe sorturi de combustibil, mai volatili (ligroină, STAS 1000-50; GOST 2109-46); petrol tip C, mai grei (STAS 1000-50, tip A şi B; GOST 1842-46), sau combustibili „tractor" cu uz general (GOST 3131-50).

ε) **Tensiunea de vapori.** Fiind foarte joasă la temperatura atmosferică, tensiunea vaporilor de petrol nu prezintă importanţă în manipulare şi în depozitare, decît în ce priveşte pericolul de aprindere. În R.P.R. se cere ca petrolul de motor să aibă un punct de inflamabilitate de cel puţin 28°C.

ζ) **Comportarea la arderea în motor.** Cele mai multe dintre hidrocarburile care fierb între 180 şi 300°C au cifre octanice mici, în raport cu cele care sînt cuprinse în fracţiunile de benzină. Petrolurile din distilarea ţiţeiurilor au cifre octanice cuprinse între 0 şi 45 (STAS 26-49); ţiţeiurile asfaltoase dau, aproape totdeauna, petroluri cu cifra octanică mare, în timp ce cele parafinoase dau petroluri cu cifra octanică mică. Cîteva exemple sînt date în tabela 22.

Motoarele cu raport de compresie mai mare (3,2—4,0) trebuie alimentate cu petroluri octanice (cifra octanică = 35—45), care pot fi obţinute din ţiţeiuri asfaltoase, şi anume cu cifra octanică cu atît mai mare, cu cît fracţiunea este mai uşoară.

Standardele din R.P.R. definesc un petrol octanic (punctul final 300°C), cu cifra octanică 37, produs din ţiţeiuri asfaltoase, şi un altul comun (punctul final 275°C), cu cifra octanică 30, din ţiţeiuri intermediare.

După GOST există cinci feluri de petroluri (tabela 23) care au curbe de vaporizare înguste (190—300°C) sau largi (110—290°C) şi cifre octanice de 40—45. Există şi un petrol foarte uşor (ligroină, 135—230°C), cu cifra octanică 54 pentru motoare uşoare rapide.

---

1) Mărirea flexibilităţii duce la reducerea randamentului.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 22. Cifra octanică a unor petroluri din ţiţeiuri din R.P.R.

Natura ţiţeiului			Caracteristicile petrolului			
Caracterul general	Clasificarea		Densitatea d_{15}	Intervalul de distilare, °C	Densitatea d_{15}	Cifra octanică
	STAS	Veche				
Parafinos	1.1.3; 331	C	0,832	195—295	0,814	2
Parafinos	1.2.3; 331	C	0,822	189—302	0,804	1
Parafinos (asfaltos) . .	1.4.3; 331	C	0,854	187—290	0,807	7
Intermediar	1.4.2; 332	B	0,848	190—280	0,815	19
Neparafinos	1.4.1; 233	A_3	0,868	182—290	0,832	28
Asfaltos	1.4.1; 213	A_1	0,895	169—280	0,839	40
Asfaltos	1.4.1; 213	A_1	0,886	195—267	0,842	44

η) **Acţiunea corosivă a combustibililor.** Ca şi în cazul motoarelor cu benzină, se limitează prezenţa agenţilor corosivi şi în petrolurile de motoare; prezenţa acizilor organici şi a reziduurilor de rafinare (acid sulfuric şi leşii) este admisă numai în măsura în care nu cauzează deteriorarea pieselor motorului (tabela 23).

c) Combustibili pentru motoare cu ardere lentă

Din această grupă fac parte combustibilii pentru motoarele cu injecţie; aceste motoare, construite pentru a arde fracţiuni practic nevolatile la temperatura obişnuită, produc amestecul aer + vapori prin dispersarea forţată (pulverizare) a lichidului combustibil în masa de aer comprimată şi — din această cauză — încălzită. Aprinderea combustibilului se produce prin autoaprindere (motor Diesel în patru sau în doi timpi, motorul cu cap sau inel încălzit), sau prin scînteie electrică (motor Hesselmann). În toate aceste tipuri de motoare, atît din cauza întîrzierii vaporizării totale a particulelor lichide dispersate, cît şi din cauza structurii chimice a combustibilului, care are molecule mult mai mari decît acelea ale benzinelor, aprinderea şi arderea se fac mult mai lent decît în cele cu benzină. În timp ce combustibilii cu moleculă mică şi cu volatilitate mare (alcool etilic, gaze lichefiate C_3+C_4, benzine) ard aproape instantaneu, folosind pentru aceasta numai o porţiune mică din cursa de compresie, combustibilii grei (petrol greu, motorină, păcură) ard pe o bună parte din ciclu (25—35° din cursa bielei), ocupînd circa 10% din cursa de compresie şi 40—50% din cursa de destindere.

Din această cauză, motoarele cu combustibili grei funcţionează după ciclul Diesel, în condiţii termodinamice mult diferite de acelea ale motoarelor Otto (v. tabela 24).

Funcţiunea lor este condiţionată de anumite proprietăţi de curgere, de o aprindere neîntîrziată şi de o ardere uniformă. Condiţiile calitative impuse

Tabela 23. Limitări standardizate pentru petrolul de motoare

Caracteristici	Ligroină	Petrol tractor ușor				Petrol tractor greu	
Standardul	GOST 2109-46	STAS 1000-50	STAS 1000-50	GOST 3131-50	GOST 4917-49	GOST 1842-46	GOST 1842-46
Marca		A	C			I	II
1. *Puritatea*							
Apă și impurități	0	0	0	0	0	0	0
Culoare Stammer, în mm		200					
Cenușă, în %, maximum		0,003	0,006	0,005	0,005	0,005	0,005
2. *Stabilitatea*							
Gume actuale, în mg/100 cm³, maximum				40	40	40	40
3. *Condițiile de vaporizare*							
Distilare fracționată:							
pînă la 200°C, în %, minimum		18	15			10	20
pînă la 260°C, în %, minimum		90					
pînă la 270°C, în %, minimum						80	80
pînă la 275°C, în %, minimum	80	98					
pînă la 300°C, în %, minimum	98					98	
pînă la 315°C, în %, minimum							98
10% distilă pînă la temperatura, în °C				110	110		
12% distilă peste temperatura, în °C	150						
50% distilă pînă la temperatura, în °C				190	190		
90% distilă pînă la temperatura, în °C	200			240	240		
98% distilă pînă la temperatura, în °C	230			290	290		
4. *Volatilitatea*							
Punct de inflamare, în °C		28	28				
5. *Comportarea în motor*							
Cifra octanică, metoda STAS	54	37	30	40	45	40	40
6. *Acțiunea corosivă*							
Aciditate minerală	0	0	0	0	0	0	0
Aciditate organică, în mg KOH/100 cm³, max.	4,0	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Proba cu placa de cupru	negativă			negativă			
Conținut în sulf				1,0			

Tabela 24. Caracteristicele funcţionale ale principalelor tipuri de motoare cu ardere internă

Caracteristicele motorului	Motor Otto	Motor Hesselmann	Motor Diesel
1. Construcţia	avion 0,4—1,0 kg/CP auto 2,0—4,0 kg/CP	3,0—6,5 kg/CP	auto 3,0—7,0 kg/CP stabil 5,0—12,0 kg/CP
2. Aprinderea	aprindere de la izvor cald		autoaprindere
3. Presiunea, în kgf/cm²			
la compresia maximă	6—7 (joasă)	8—15 (medie)	auto 15—35; stabil 30—35
de ardere	25—35	28—32	auto 45—60; stabil 35—42
la injecţia combustibilului	—	circa 60	auto 70—300; stabil 100—300
media efectivă	5,0—7,5 (mare)	4,0—6,5 (medie)	auto 5,6—6,5; stabil 4,5—5,5
raportul de compresie	3 —7 (mic)	5—9 (mediu)	auto 15—20; stabil 10—16
4. Reglarea la variaţia sarcinii	reglarea de combustibil şi de aer		reglarea numai de combustibil
5. Combustibilul	benzine	benzine, petrol, motorină	motorină, păcură
6. Raportul de aer	aer, în raport exact		exces de aer
7. Formarea amestecului	carburaţie	injectare	injectare
8. Cauzele detonaţiei	autoaprindere timpurie	autoaprindere timpurie sau întîrziată (uşor de reglat prin avans)	autoaprindere întîrziată
9. Părţile vitale pentru asigurarea funcţionării	carburatorul şi dispozitivul de aprindere	pompa de alimentare şi dispozitivul de aprindere	pompa de alimentare şi ajutajul

Scanned with OKEN Scanner

combustibililor pentru motoarele cu ciclul Diesel[1]) sînt, de aceea, mult diferite de cele impuse benzinelor. De aceste condiții speciale, care au fost studiate în amănunțime în ultimele două decenii, a depins dezvoltarea motoarelor Diesel, care, prin randamentul economic mare și prin calitățile mecanice deosebite, cuceresc mereu noi poziții în industrie, automobilism, aviație, navigație etc.

Clasificarea combustibililor Diesel se face mai bine după tipul motoarelor (v. tabela 25).

În general, combustibilii Diesel sînt uleiuri medii și grele cu un conținut în asfaltene, care poate fi mai mare la motoarele lente. Aceste fracțiuni sînt cunoscute sub numele de motorină, de ulei solar (spindel), de păcură.

α) **Puritatea**. Pentru o circulație bună prin conductele de alimentare și, mai ales, pentru a nu înfunda canalele ajutajului de injecție, combustibilul trebuie să fie liber de impurități minerale. Această condiție foarte strictă este aplicată la combustibilii pentru motoarele cu turație înaltă și medie; în cazul motoarelor stabile cu turație joasă, care sînt aproape totdeauna unități mari și robuste, se tolerează un conținut în impurități minerale de maximum 0,1% și unul în apă de 0,5—2,0%, și anume cu atît mai mare, cu cît combustibilul este mai greu, conținînd păcură în proporție mai mare. Determinarea analitică a conținutului în impurități minerale și a celui în apă se face după STAS 24-49.

Pentru a împiedica formarea de depozite minerale pe cilindru, pe piston și pe supape, combustibilii nu trebuie să conțină săruri organice (mai ales săpunuri naftenice) în soluție. De aceea se limitează proporția maximă de cenușă care se obține prin arderea combustibilului (metoda STAS 38-49), la 0,01—0,02%, pentru motoarele rapide, și la 0,04—0,08%, pentru cele cu turație joasă.

O deosebită atenție este necesară la amestecarea diferiților componenți din care se prepară combustibilii Diesel. Hidrocarburile mixte cu caracter dominant parafinos, chiar cînd sînt lichide la temperatura obișnuită, au tendința de a separa compuși vîscoși semisolizi, cînd sînt amestecate cu fracțiuni bogate în hidrocarburi și în compuși cu caracter dominant aromatic. Fie că este numai un caz de insolubilizare selectivă, sau chiar o reacție de precipitare desfășurată într-un timp mai îndelungat, fenomenul se produce aproape totdeauna cînd se amestecă fracțiuni de proveniențe mult diferite: motorine parafinoase, cu uleiuri din țițeiuri asfaltoase, sau cu uleiuri din gudron de huilă, sau cu motorine cracate etc.

De aceea, combustibilul care se găsește în rezervorul de alimentare al motorului trebuie cercetat amănunțit pentru puritate.

β) **Fluiditatea**. Curgerea combustibilului prin conductele de alimentare ale motorului se face fără piedică atunci cînd fluiditatea lui nu este mult diferită de aceea a combustibilului pentru care a fost calculat motorul.

În general, există o tendință explicabilă de a alimenta motorul cu fracțiuni mai grele decît cele prescrise, acestea fiind mai ieftine; de aceea se limitează fluiditatea, stabilindu-se pentru viscozitate limite superioare. Pentru combustibilii motoarelor rapide se dau și limite inferioare, deoarece o fracțiune prea fluidă nu ar mai face funcțiunea de lubrifiant al pompei de combustibil.

---

[1]) În general, aceste fracțiuni se numesc combustibili Diesel.

Tabela 25. Limitări standardizate

Caracteristici	Combustibili pentru				
	Turaţie foarte înaltă (n > 1 500 rot/min)			Turaţie (n = 1 000 —	
Standardul	GOST 4749-49	GOST 4749-49		STAS 240-49	STAS 240-49
Marca	DA	DZ	M-306	tip A_1 şi (A_2)	tip B şi (D)
Tipul motorului	avion	avion	avion	automobil	automobil
1. *Puritatea*					
Impurităţi minerale, în %, maximum	0	0	0	0	0
Apă, în %, maximum	0	0	0,01	0	0
Cenuşă, în %, maximum	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
2. *Fluiditatea*					
Viscozitatea la 20°C, în °E	1,15—1,30	1,25—1,45	1,30—1,50	1,2—1,7	1,2—1,7
Viscozitatea la 50° în °E					
Punct de congelare, în °C	—60	—45	—40	—20	—15şi(+5)
3. *Stabilitatea chimică*					
Conţinut în asfalt tare, în %			0,8		
Cocs Conradson, în%, maximum	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1
4. *Condiţiile de vaporizare*					
Distilare fracţionată, în %:					
până la 250°C				50	50
până la 300°C, minimnm				88	88 şi (85)
până la 350°C, minimum					
10% distilă până la temperatura, în °C	200	200	205		
15% distilă peste temperatura, în °C					
50% distilă până la temperatura, în °C	255	275			
90% distilă până la temperatura, în °C	300	335	315		
96% distilă până la temperatura, în °C	330				
5. *Inflamabilitatea*					
Punctul după M-P, în °C, minimum	35	50	65	65	65
6. *Comportarea în motor*					
Indice Diesel, minimum			60		
Cifra cetanică, minimum	40	40		48 şi (40)	48
7. *Puterea calorifică*					
Specificaţie indicativă, în kcal/kg			10450		
8. *Agresivitatea*					
Aciditatea minerală	0	0		0	0
Aciditate organică, în mg KOH/100 cm^3	5	5		10	10
Conţinutul în sulf, în %, maximum	0,2	0,2	0,75	0,25	0,25
Proba de coroziune (placa de cupru)	negativă	negativă	negativă		

pentru combustibili Diesel

motoare Diesel și similare

înaltă (1 500 rot/min)		Turație medie (n = 500 — 1 000 rot/min)		Turație joasă (Motoare stabile) (n < 500 rot/min)			
GOST 4749-49		GOST 4749-49		GOST 1667-42		GOST 1667-42	GOST 1667-42
DL	1-D	DS	3-D	M_3	4-D	M_4	M_5
automobil	automobil	tractor	tractor	300—500 rot/min	300—500 rot/min	200—300 rot/min	< 200 rot/min
0	0	0		0,1		0,1	0,1
0	0	0	0,1	1,0	0,6	2.0	2,0
0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02	0,08	0,08
1,25—1,70	1,3—1,7						
—10	—15	1,15—1,30 —15	1,4—2,1 —15	max. 5,0 —5	max. 5,0 0	max. 7,5 —5	max. 9,0 +5
0,05	0,2	0,05	0,5	3,0	3,0	3,5	4,0
				250		250	250
290		280					
350		340					
60	65	90	65	65	65	65	90
45	45	50	35				30
			10 400		10 300		
0		0		0		0	0
5		5					
0,2	1,5	0,2	(1,5)	0,5	(2,0)	0,5	0,5
negativă	negativă	negativă					

Standardele indică următoarea relaţie inversă între turaţie şi viscozitate:

	Turaţia motorului, în rot/min	Viscozitatea în °E
Motoare avion	> 1 500	$V/20°C = 1,15 - 1,50$
Motoare automobil	> 1 000	$V/20°C = 1,40 - 1,70$
Motoare turaţie medie	500—1 000	$V/50°C = 1,15 - 2,5$
Motoare turaţie joasă	300— 500	$V/50°C$ = max. 5,0
Motoare turaţie joasă	200—300	$V/50°C$ = max. 7,5
Motoare turaţie joasă	<200	$V/50°C$ = max. 9,0

În general, viscozitatea prea mare împiedică circulaţia şi pulverizarea combustibilului, formînd o atmosferă de macrodispersie defavorabilă aprinderii şi arderii; dimpotrivă, viscozitatea prea mică provoacă o ungere deficientă şi o stare de microdispersie, care se opune pătrunderii uniforme a particulelor în toată masa de aer comprimat (turbulenţa insuficientă).

Mărimea optimă a particulelor este de 0,01—0,03 mm, în diametru mediu; ea se realizează uşor cînd tensiunea superficială a lichidului are valori cuprinse între 26 şi 30 g/cm². La fracţiunile de motorină, tensiunea superficială variază mai puţin cu viscozitatea şi mai mult cu natura chimică a hidrocarburilor componente.

La temperaturile joase, fluiditatea variază în urma apariţiei de substanţe cristaline sau amorfe semisolide, care, chiar dacă nu formează un ţesut ce ar fixa masa substanţelor nesolidificate, provoacă o schimbare a fluidităţii, sau, ceea ce este mai rău, o discontinuitate de faze, datorită căreia combustibilul se comportă ca un lichid cu suspensii străine.

Fenomenul, numit în mod eronat „congelare", creşte în intensitate cu scăderea temperaturii şi poate duce la imobilizarea masei neomogene în spaţii înguste, în special în conducte, în colţuri etc.

În motorine şi uleiuri, fenomenul de congelare este provocat de parafine liniare, de hidrocarburi mixte, de cicloparafine—parafine şi de unele hidrocarburi aromatice, cum sînt naftalina şi omologii ei, şi unele hidrocarburi aromatice triciclice.

Efectul de separare, care duce la congelare, poate fi parţial înlăturat printr-un adaos de substanţe anticongelante, de exemplu: lanolină, unele hidrocarburi mixte aromato-parafinice [1]) etc.

Determinarea punctului de congelare, care reprezintă temperatura la care combustibilul nu mai curge într-o eprubetă standardizată cu diametrul de 20 mm, se face după metoda STAS 39-49.

Punctul de congelare este un parametru care interesează funcţionarea motorului, numai în ce priveşte alimentarea sa în circulaţia exterioară; de aceea, valoarea punctului de congelare al combustibilului se stabileşte după ambianţa motorului. Pentru motoarele de avion, punctul de congelare trebuie să fie sub —40, —50, —60°C, pe cînd pentru motoarele stabile, el poate fi cuprins între —15 şi +5°C, după anotimp.

γ) **Stabilitatea şi compoziţia chimică**. În combustibilii Diesel, şi mai ales în cei grei, care conţin păcură, sînt cuprinse substanţe asfaltoase [2]) sau asfaltogenice [3]), a căror ardere se iniţiază greu, din cauza structurii lor ciclice.

---

1) Dintre acestea se cunosc produsele „Paragel", „Paraflow", care provoacă, de exemplu, la un adaos de 0,5% o scădere a punctului de congelare de 6°C la motorina de +10°C, de 8°C la cea de —15°C, şi de circa 14°C la cea de —30°C.

2) Compuşi formaţi prin oxidarea parţială a hidrocarburilor, cu o deosebită tendinţă de amplificare moleculară (copolimerizare).

3) Hidrocarburi, mai ales dintre cele cu caracter ciclic, care, prin oxidare parţială, produc asfaltene şi răşini.

Peroxidarea lor nu duce totdeauna la reacții în lanț, ci la polimerizări, care dau naștere la substanțe carboidice, solide și spongioase; acestea, la rîndul lor, împreună cu uleiul de ungere și cu hidrocarburile mai grele, formează o masă păstoasă, aderentă la suprafața internă a camerei de ardere, la segmenți, supape etc.

Aceste fenomene explică „ancrasarea" (îmbîcsirea) motorului; la producerea lui contribuie unele defecte de funcționare, cum sînt: arderea incompletă din cauza insuficienței aerului de ardere, pulverizarea excesivă, răcirea insuficientă a ajutajului.

Pentru un același combustibil, ancrasarea se produce cu atît mai ușor, cu cît turația motorului este mai înaltă. De aceea, combustibilii pentru motoarele rapide trebuie să aibă o tendință mai mică de a forma depozite carboidice („cocs") decît combustibilii pentru motoarele lente.

Măsura în care o fracțiune de combustibil poate produce astfel de depozite în motor depinde de natura ei chimică. În general, substanțele cu caracter ciclic (hidrocarburi aromatice, cicloparafinice) și cele nesaturate (olefine, ciclice și liniare) produc mai ușor ancrasarea decît substanțele cu caracter saturat, în special parafinele normale.

Caracteristică pentru tendința de producere a ancrasării este „cifra de cocs" Conradson, care reprezintă cantitatea procentuală de substanță carboidică rămasă într-un creuzet în care se face distilarea destructivă (la circa 600°C) a fracțiunii cercetate. Forma și dimensiunile aparatului de distilare destructivă, cum și modul cum se face determinarea, sînt standardizate (STAS 28-49).

Cifra de cocs dă indicații asupra naturii chimice a combustibilului, deoarece substanțele nesaturate, mai sărace în hidrogen, produc cantități de cocs mai mari decît cele produse de substanțele saturate sau oxigenate. Aceste indicații, împreună cu altele, pot stabili proprietățile de ardere ale unui combustibil; de aceea, pentru fiecare tip de combustibil se stabilește limita maximă a cifrei de cocs Conradson. Astfel, în cazul motoarelor rapide, cifra de cocs a combustibilului nu trebuie să depășească 0,05%, după GOST, sau 0,1%, după STAS (v. tabela 25). Ea poate atinge, însă, 4,0% în cazul motoarelor lente (GOST 1667-42).

În alte caiete de sarcini și standarde se stabilesc condițiile de ardere și de stabilitate la încălzire prin limitarea conținutului în „asfalt tare". În ultimul timp s-a renunțat la această specificație, care s-a dovedit a nu fi determinantă pentru calitatea combustibililor Diesel.

Cererea crescîndă de combustibili Diesel, datorită perfecționării diferitelor motoare cu turație înaltă, a dus la dezvoltarea procedeelor de cracare catalitică, prin care se pot obține fracțiuni adecvate acestor motoare. Aceste fracțiuni, cînd provin din materii prime parafinoase, au o compoziție saturată asemănătoare motorinelor naturale (de distilare a țițeiului). Astfel, fracțiunile de motorină catalitică, fie în stare pură, fie în amestec cu acestea din urmă, pot fi folosite drept combustibil Diesel, dacă sînt stabile din punct de vedere chimic.

Gradul de stabilitate se determină printr-o probă de îmbătrînire accelerată. Se încălzește, la 75—76°C, a mostră de motorină, și, după șapte zile, se determină polimerii formați (distilare în vid, presiunea absolută 7 mm col. mercur, pînă la 200°C, și apoi cîntărirea reziduului). Un conținut în reziduu care nu depășește 50 mg/100 cm^3 motorină este acceptabil.

În fig. 7 sînt date curbele caracteristice ale îmbătrînirii în cazul motorinelor distilate, catalitice și cracate termic; se constată cît de nestabilă este aceasta din urmă.

Scanned with OKEN Scanner

δ) **Condiţii de vaporizare.** În cazul motoarelor cu injecţie, volatilitatea combustibilului are o deosebită importanţă pentru condiţiile de ardere şi nu pentru cele de aprindere, cum este cazul la motoarele Otto. Pe cînd în acestea din urmă, aprinderea, ca şi buna funcţionare a motorului, depind de modul cum s-a făcut carburaţia, adică de conţinutul în vapori al aerului aspirat, deci de volatilitatea combustibilului, în motoarele cu injecţie amestecul aer-combustibil se face forţat, vaporizarea combustibilului fiind asigurată prin acţiunea de pulverizare într-o masă de aer puternic încălzită (400—550°C). Pentru aprinderea în motoarele Diesel este determinantă compoziţia chimică a combustibilului, de care depinde durata perioadei de inducţie, adică timpul scurs de la injecţie pînă la autoaprindere.

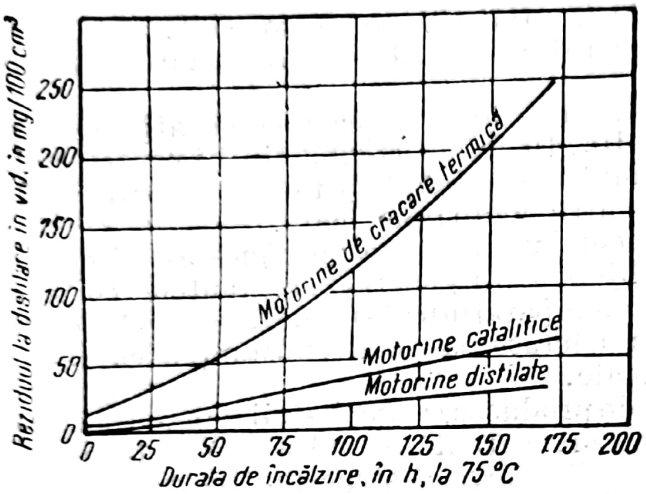


Fig. 7. Curbele caracteristice care reprezintă rezultatele probei accelerate de stabilitate.

Volatilitatea combustibilului Diesel este importantă, însă, pentru ardere. Hidrocarburile cu greutate moleculară mare şi cu lanţuri mai lungi (combustibili grei) au nevoie, pentru ardere, de un timp mai îndelungat decît cel care este necesar pentru arderea hidrocarburilor cu greutate moleculară mai mică (combustibili uşori).

De aici rezultă că motoarele rapide au nevoie de combustibili mai volatili decît motoarele lente. În general, motoarele cu injecţie sînt alimentate cu fracţiuni de ţiţei sau similare care fierb între 190 şi 550°C, adică cu motorine şi cu păcuri.

Punctul iniţial de distilare (STAS 36-49) nu este de obicei precizat; el este limitat de nevoia de a asigura combustibilul în timpul depozitării împotriva uşoarei aprinderi de la flacări întîmplătoare (chibrit, scînteie etc.).

Pentru motoarele de avion se condiţionează, însă, volumul de 10%, care trebuie să distile pînă la 200°C, şi volumul de 50%, pînă la 255—275°C; iar pentru ca fracţiunea să ardă cît mai omogen, adică în acelaşi timp, fără ca unele dintre hidrocarburile grele să rămînă nearse sau să ardă numai parţial[1]), ea trebuie să fie cît mai scurtă. Se impune ca porţiunea 10—90% să distile pînă la cel mult 140°C.

Pentru motoarele rapide (de automobile) se cere ca 50% din combustibil să distile pînă la 290°C (GOST)—300°C (STAS), iar 85—90% să distile pînă la 350°C.

Cu cît turaţia motorului este mai joasă, cu atît volatilitatea medie poate fi mai mică, adică fracţiunea poate fi mai lungă. Motoarele de tractor şi cele stabile, cu 500—1 000 rot/min, necesită un combustibil cu 50% distilate, pînă la 280°C (GOST 4749-49, marca DS), dar cu un conţinut în păcură de 10—20% (ceea ce rezultă din limitele de viscozitate la 50°C).

Motoarele lente sînt alimentate cu păcură, cu atît mai vîscoasă, cu cît turaţia lor este mai joasă. În aceste cazuri, condiţionarea volatilităţii mini-

1) În astfel de cazuri, gazele de scăpare (eşapament) conţin compuşi oxigenaţi aldehide) rău mirositori şi pulbere de carbon (fum).

me este inutilă. Dimpotrivă, pentru a nu risipi motorina pentru astfel de motoare şi pentru a realiza o ardere mai unitară, combustibilul nu trebuie să distile mai mult decît 15%, pînă la 250°C (GOST 1667-42).

ε) **Inflamabilitatea**. Pentru ca, în timpul depozitării şi al manipulărilor, care se fac în condiţii de securitate mai puţin riguroase (ceea ce constituie unul dintre marile avantaje ale combustibililor Diesel), să nu se producă explozii sau aprinderi neaşteptate, aceşti combustibili nu trebuie să conţină fracţiuni prea volatile din categoria petrolului uşor sau a benzinelor. De aceea se limitează capacitatea lor de evaporare la temperatura obişnuită; în acest scop, se stabileşte o condiţie minimă pentru inflamabilitate.

Punctul de inflamabilitate Pensky-Martens (STAS 32-49) trebuie să fie de minimum 65°C. Pentru combustibili speciali de avion se tolerează valori mai mici (35 şi 50°C, după GOST 4749-49, mărcile DA, respectiv DZ), însă manipularea şi depozitarea lor se fac ţinînd seamă de norme stricte de securitate.

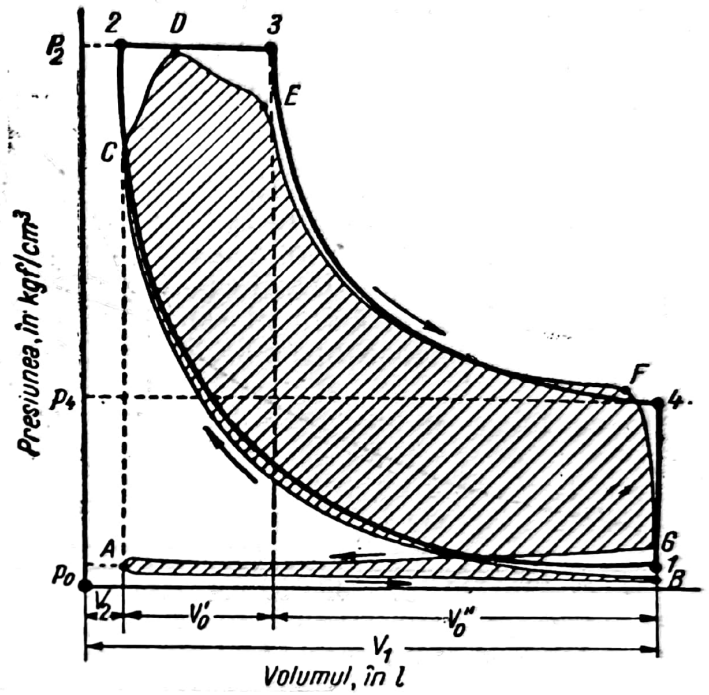


Fig. 8. Diagrama unui motor cu ardere lentă Diesel: linia *12341* — ciclul teoretic; linia *ABCDEFGA* — ciclul real.

ζ) **Comportarea în motor.** Cea mai mare parte din motoarele cu injecţie funcţionează după ciclul Diesel, a cărui formă ideală este reprezentată în fig. 8 (linia groasă *1 2 3 4 1*). Ciclul real este diferit de cel ideal mai ales la trecerea de la compresie la destindere, adică în porţiunea care reprezintă aprinderea şi arderea (*CDE*), ceea ce se explică prin faptul că injectarea combustibilului şi, deci, şi aprinderea, nu se fac instantaneu (teoretic, în punctul *2*), ci pe o porţiune din cursă care este cu atît mai lungă, cu cît turaţia motorului este mai înaltă; la motoarele rapide, evoluţia *CDE* devine un unghi ascuţit.

Modul cum decurg aprinderea şi arderea rezultă din fig. 9, în care sînt reprezentate trei evoluţii suprapuse: linia *ABFGHA*, care constituie un ciclu fără ardere; linia *ABCDEA*, un ciclu real perfect în care arderea începe în acelaşi moment cu injecţia, şi, în sfîrşit, linia *ABFGIJDEA*, care este ciclul real al unui motor cu turaţia medie. Arderea, în acest din urmă caz, decurge astfel: în aerul aspirat în cursa *I* (*OA*) şi supus comprimării în cursa *II* (de la *A* spre *F*) se începe injectarea combustibilului, în *B*. Creşterea de presiune nu se produce după *BO'*, deoarece nu a început arderea ,dar nici după *BF* (evoluţie fără ardere), ci după *BO''G*, care reprezintă o micşorare a creşterii adiabatice de presiune. Această micşorare se datoreşte răcirii aerului, produsă de absorbţia de căldură, pe care o exercită combustibilul lichid injectat, în curs de a se încălzi şi de a se vaporiza. În acest timp, deşi a început cursa *III* (de destindere), presiunea continuă să crească, datorită degajării vaporilor de combustibil, a cărui injecţie continuă (faza întîi).

În punctul *G* începe aprinderea vaporilor de combustibil, care a fost injectat în toată faza întîi; presiunea creşte repede (*GI*) prin arderea combustibilului injectat în faza întîi şi a celui care continuă să fie injectat, pînă cînd arde numai combustibilul în curs de injectare; aceasta este faza a doua. Combustibilul continuă să fie injectat şi, în aceeaşi măsură, arde (evoluţia *IJ*); în aceastăa treia fază, creşterea presiunii este mai mică, deoarece cantitatea de combustibil care arde în unitatea de timp este mai mică decît aceea din faza a doua.

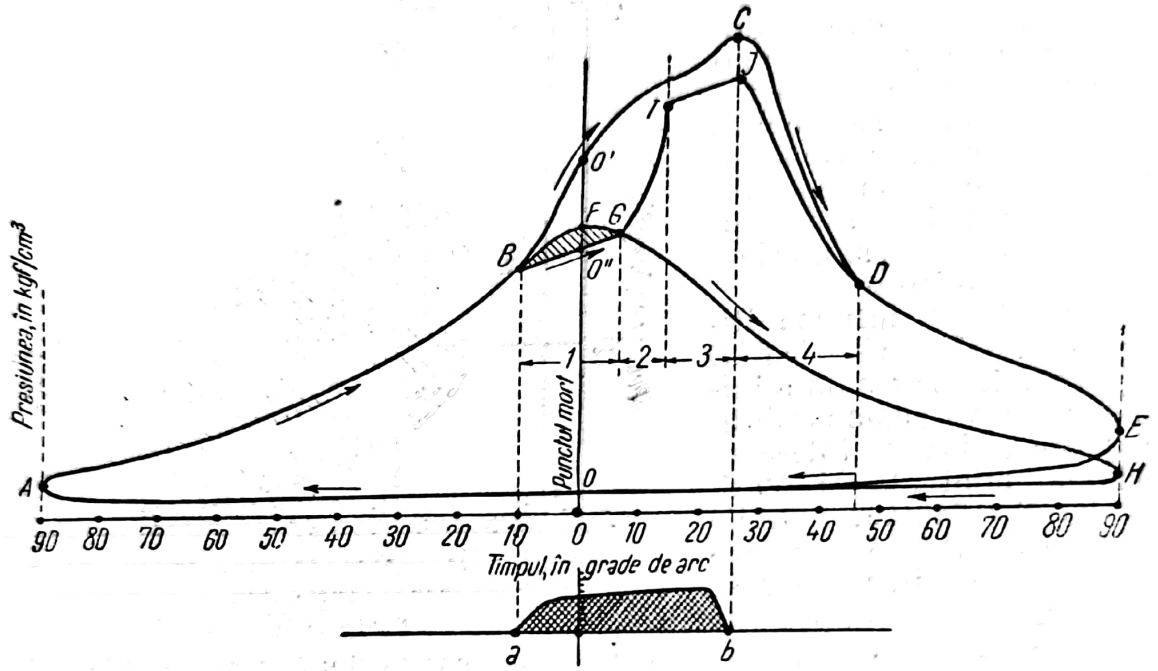


Fig. 9. Diagrama desfăşurată a unui ciclu Diesel:
ABFGHA — ciclul fără ardere; *ABCDEA* — ciclul real perfect; *ABFGIDJEA* — ciclul real al unui motor cu turaţie medie; faza 1 — întîrzierea aprinderii; faza 2 — aprinderea combustibilului injectat pînă la 2; faza 3 — arderea combustibilului ce continuă a se injecta; faza 4 — arderea combustibilului injectat pînă la 4 dar încă nears; *a...b* — durata injecţiei combustibilului.

În puncul *J* începetează injecţia şi, deşi arderea continuă pe încă o parte din evoluţia de destindere *JD*, presiunea scade, pînă la finele cursei *III* (*E*.) Curba *EO* reprezintă variaţia presiunii în cursa *IV* — de evacuare a gazelor de ardere. Injecţia începe cu 10—15° înainte de terminarea compresiei şi durează în total circa 30—40°. Ea se face prin insuflare cu un curent de aer, a cărui presiune depăşeşte cu circa 30 at presiunea aerului din camera de combustie, sau pe cale hidraulică, prin presiune directă asupra combustibilului.

Oricare ar fi modul de injecţie, pentru ca aprinderea să se facă fără o întîrziere cauzată de gradul de dispersiune al combustibilului şi pentru ca arderea să decurgă uniform, dispersia trebuie să îndeplinească următoarele două condiţii principale: dimensiunea medie a picăturilor să fie cuprinsă între 10 şi 30 μ, iar viscozitatea combustibilului să fie adecvată tipului de injector (unghiul conului de injecţie), pentru a produce turbulenţa necesară în camera de combustie.

Aprinderea combustibilului în motorul Diesel se deosebeşte fundamental de aprinderea în motorul Otto; reacţiile succesive de oxidare care constituie arderea, sînt în ambele cazuri aceleaşi, dar iniţierea reacţiilor este diferită.

În motorul Otto aprinderea se datorește unui centru de activare a moleculelor de oxigen și de hidrocarbură, provocat de apariția scînteii electrice. În motorul Diesel, hidrocarburile motorinei, care, din cauza complexității lor mai mari decît aceea a hidrocarburilor din benzină, sînt mai puțin stabile din punct de vedere termic decît acestea din urmă, se descompun mai ușor adică la temperaturi mai joase. La 450—500°C, temperatură la care benzina nu suferă practic nici o acțiune chimică[1]), unele dintre hidrocarburile motorinei se descompun, dînd în primă fază radicali liberi, care, dacă nu ar fi prezent oxigenul, s-ar compensa reciproc (disproporționare) în ce privește atomii de hidrogen și ar produce cîte două molecule mai mici, pentru fiecare moleculă inițială. În prezența oxigenului activat însă, radicalii se peroxidează și intră în lanțul de reacții descris mai înainte.

Perioada de inducție, adică timpul scurs din momentul în care hidrocarburile au intrat în contact cu aerul încălzit și pînă cînd (după ce s-au încălzit în stare lichidă, s-au vaporizat, vaporii lor s-au încălzit pînă la temperatura de descompunere și s-au descompus în radicali) au început, în sfîrșit, reacția exotermă de oxidare, depinde numai în mică măsură de motor. Ea depinde, însă, în mare măsură de natura chimică a hidrocarburilor din motorină: parafinele, mai puțin termostabile, au, în aceleași condiții de aprindere, o perioadă de inducție mai scurtă decît cea a hidrocarburilor cicloparafinice sau aromatice.

Într-o funcționare normală a motorului, perioada de inducție reprezintă numai o mică parte din durata injecției. Raportul dintre aceste două timpuri este un parametru determinant pentru funcționarea motorului.

Durata injecției depinde direct de turația motorului, ele fiind în raport invers proporțional. Astfel, dacă la o turație de 100 rot/min injecția durează 0,042 s, la 1 000 rot/min va dura 0,0042 s, iar la 1 350 rot/min va dura 0,0031 s etc. Perioada de inducție este mai puțin dependentă de motor. Ea scade cînd temperatura aerului crește, de unde reiese că nu este indicat ca cilindrul motorului Diesel să fie rece; ea scade cînd compresia crește, deoarece indirect se mărește temperatura aerului.

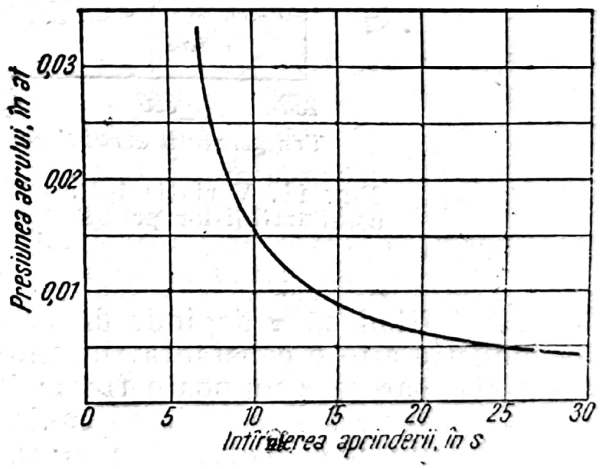


Fig. 10. Variația întîrzierii aprinderii unui amestec de cetonă și α-metil-naftalină, cu presiunea aerului din motor.

Perioada de inducție provoacă, așadar, o întîrziere datorită naturii chimice a combustibilului și condițiilor în care se face aprinderea (temperatură, presiune), condiții care depind direct de construcția motorului.

Practic, afară de această întîrziere, se produc și altele care depind de forma camerei de ardere, de modul cum se produce dispersia combustibilului și turbulența etc. Aceasta constituie *întîrzierea aprinderii* (fig. 9, linia *BO''G*, faza 1). Măsura în care presiunea și temperatura din cilindru pot influența întîrzierea aprinderii rezultă din fig. 10 și, respectiv din fig. 11.

Din fig. 11 rezultă că, în afară de faptul că motorinele cu caracter parafinic (motorină parafinoasă, ulei din distilarea lignitului la temperatură joasă)

[1]) În timpul scurt al încălzirii în motor (de ordinul sutimilor de secundă).

şi cetena se pot aprinde la temperaturi mult mai joase decît motorinele cu caracter aromatic, temperatura aerului influenţează mai mult aprinderea primelor motorine decît a celor din urmă.

Durata întîrzierii aprinderii, τ, poate fi calculată cu ecuaţia:

$$\tau = \frac{\alpha}{360^\circ} \cdot \frac{60}{n}, \qquad (5)$$

în care: α este valoarea unghiului pe care îl descrie biela din momentul începerii injecţiei şi pînă în momentul aprinderii (momente stabilite experimental), în grade;

n — turaţia motorului, în rot/min.

Din această expresie se deduce că, pe măsură ce turaţia creşte, întîrzierea aprinderii trebuie să scadă, sau unghiul de întîrziere α trebuie să crească.

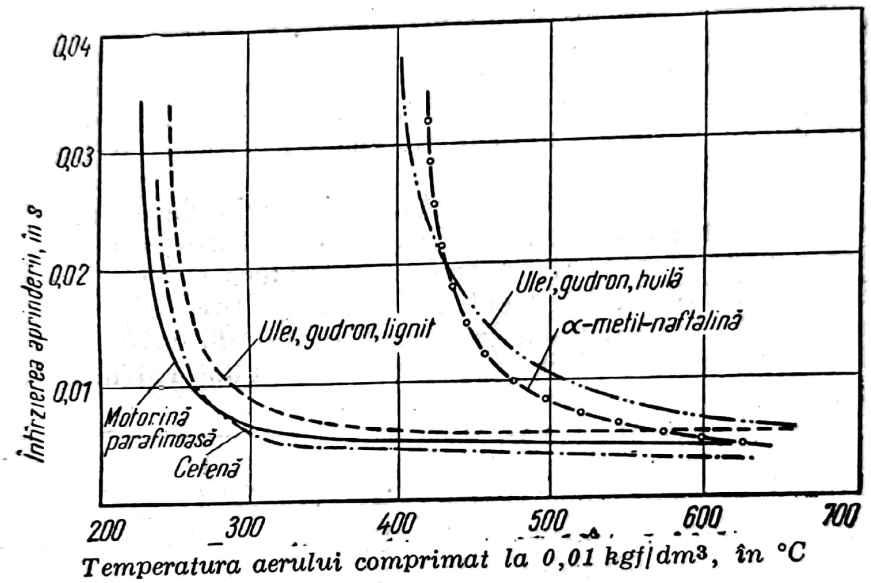


Fig. 11. Variaţia întîrzierii aprinderii unor motorine şi a combustibililor primari de referinţă, cu temperatura aerului din motor.

Dat fiind că τ depinde de natura chimică a combustibilului (perioada de inducţie este o constantă, în anumite condiţii de presiune şi de temperatură) şi deoarece α nu poate fi mărit peste o anumită limită (maximum 30°) fără să provoace dereglarea mecanică a motorului, este de la sine înţeles că posibilităţile de dezvoltare a motorului Diesel sînt limitate de calitatea combustibilului şi de perfecţionarea dispozitivelor de alimentare.

Autoaprinderea se produce în imediata apropierea a ajutajului, şi anume nu la vîrful snopului conic de particule, ci la particulele marginale, de obicei la mai multe deodată. Astfel, o cantitate mare de combustibil dispersat pătrunde în masa de aer şi arde mai tîrziu, cînd flacăra formată prin aprinderea combustibilului din vecinătatea centrelor de autoaprindere se va deplasa spre piston.

Aşadar, aprinderea combustibilului se face în două moduri: o mică parte din particule se autoaprinde, iar restul se aprinde de la flacăra celor dintîi.

Arderea în motorul Diesel nu se desfășoară uniform și nu urmează intensitatea injecției. În ciclul real (fig. 9) se disting trei faze de ardere:

— arderea incipientă (faza a doua), în care tot combustibilul acumulat arde cu viteză mare, deoarece concentrația vaporilor de combustibil în masa de aer este mărită față de concentrația normală, din cauza întîrzierii aprinderii; viteza de ardere scade pînă cînd valoarea ei ajunge la aceea a arderii lente;

— arderea lentă (faza a treia), în care arderea urmează în de aproape formarea amestecului, pe măsură ce combustibilul este injectat. Dar din cauza destinderii (pistonul se află în cursa *III*) amestecului de gaze și vapori, viteza de ardere scade în așa măsură, încît, la sfîrșitul injecției (punctul *J*), nu tot combustibilul injectat este vaporizat și ars;

— arderea prelungită (faza a patra), în care viteza de ardere scade treptat. Pentru ca arderea să fie completă, este necesar ca viteza frontului flăcării să fie mai mare decît viteza pistonului, astfel încît supapa de evacuare să nu se deschidă înainte ca flacăra să se fi stins. Arderea prelungită se datorește mai ales combustibililor care sau conțin fracțiuni grele, ce se vaporizează greu ori nu se vaporizează de loc, ci se descompun (hidrocarburi mixte sau policiclice) sau sînt formați din hidrocarburi sărace în hidrogen și, deci, greu oxidabile.

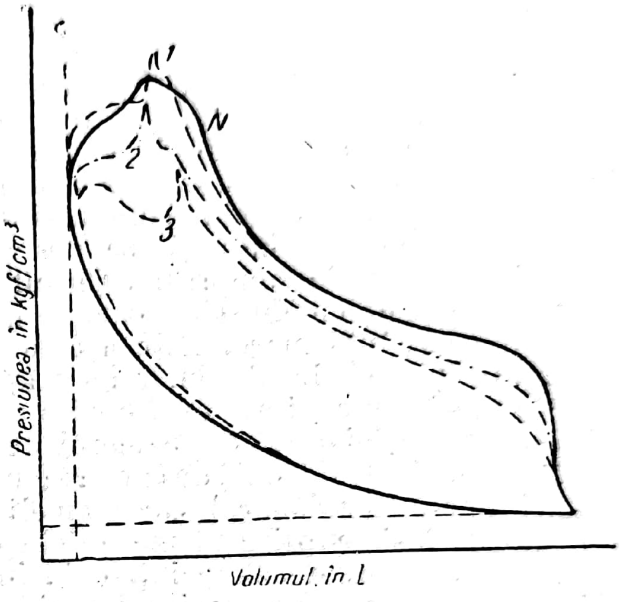


Fig. 12. Diagrama unor cicluri Diesel detonante (*1*, *2* și *3*), în comparație cu ciclul nedetonant (*N*).

1. *Arderea detonantă.* Variația presiunii în cele două evoluții cu supapele închise (cursele *II* și *III*) nu se face continuu, ci prezintă cel puțin un salt brusc, datorit întîrzierii aprinderii. Acest salt brusc, reprezentat prin trecerea de la evoluția *BO''G* (fig. 9), cu variație mică de presiune, la evoluția *GI*, cu variație mare de presiune, provoacă o creștere instantanee a vitezei straturilor de amestec din cilindru, de la capătul cilindrului spre piston; această schimbare bruscă provoacă o lovitură însoțită de fenomene de rezonanță. Cînd creșterea de presiune atinge o valoare limită, care depinde de turația motorului și de raportul de compresie, rezonanța produce o undă detonantă, care, prin centre disparate de autoaprindere, aprinde toată masa de amestec, chiar înainte ca flacăra să o fi atins.

Ca și la motorul Otto, această autoaprindere în masă provoacă discontinuități în evoluția ciclică; ele se traduc prin lovituri repetate, datorită cărora motorul vibrează.

Fenomenul se numește *detonație*; el se aseamănă, din punctul de vedere al efectului mecanic, cu detonația din motorul Otto. În fig. 12 este reprezentată o serie de trei cicluri detonante, în comparație cu ciclul nedetonant al aceluiași motor. Se observă că ciclul *1* este mai detonant decît ciclul *2* și decît ciclul *3*.

Cauza detonaţiei este, aşadar, întîrzierea aprinderii; intensitatea ei depinde de condiţiile fizice ale aprinderii şi de compoziţia şi natura chimică a combustibilului. Condiţiile fizice care influenţează aprinderea sînt:

Temperatura aerului. Durata întîrzierii aprinderii scade cu creşterea temperaturii; de aceea, indirect, ea scade cu cît sarcina motorului este mai mare şi cu cît turaţia lui este mai înaltă.

Raportul critic de compresie. Cu cît comprimarea aerului este mai mare (molecule mai apropiate), cu atît probabilitatea autoaprinderii este mai mare. Astfel, durata întîrzierii aprinderii scade cu creşterea raportului de compresie[1]). Prin mărirea acestuia, însă, motorul devine costisitor.

Durata injecţiei de combustibil. Pentru a asigura autoaprinderea este necesar să se înceapă injecţia înainte ca pistonul să fi ajuns la punctul mort superior, aşa încît, în aerul încălzit la maximum, să se găsească o cantitate de combustibil înainte de începerea cursei de destindere. Perioada de inducţie se desfăşoară astfel în timpul realizării temperaturii maxime de compresie. Cu cît injecţia începe însă mai devreme, cu atît cantitatea de combustibil care se găseşte în cilindru în momentul autoaprinderii va fi mai mare. Este necesar să se menţină un raport optim între durata injecţiei şi durata întîrzierii aprinderii.

Construcţia interioară a motorului. Pentru stabilirea construcţiei optime a camerei de ardere s-au făcut numeroase încercări. Există cel puţin trei tipuri de camere (cu injecţie directă, cu anticameră simplă, cu anticameră turbionară) care ameliorează producerea detonaţiei, fără să se poată da însă explicaţia mecanică a fenomenului. Este, totuşi, sigur că întîrzierea se micşorează printr-o intimă amestecare a particulelor cu aerul cald, care provoacă o vaporizare rapidă.

La realizarea amestecului intim contribuie o bună alegere a mărimii orificiilor ajutajului. Diametrul optim al orificiilor este cuprins între 0,22 şi 0,30 mm. Orificiile mai mici decît 0,22 mm nu produc turbulenţă, deoarece particulele sînt prea uşoare şi nu pot pătrunde în masa de aer, ceea ce are ca urmare lipsa de omogenitate a amestecului. Orificiile mai mari decît 0,30 mm produc particule prea mari, care se vaporizează într-un timp îndelungat.

2. *Detonanţa hidrocarburilor grele.* Detonaţia în motorul Diesel, ca şi în motorul Otto, se datoreşte undei detonante, care provoacă autoaprinderea unora dintre hidrocarburile parţial activate, înainte ca frontul flăcării să fi ajuns la ele. Cauzele care produc unda detonantă în cele două cazuri sînt diferite, şi anume diametral opuse. În motorul Otto, unda detonantă se produce deoarece o parte din hidrocarburi se autoaprind într-o evoluţie în care aprinderea nu trebuie să fie spontană, ci provocată fie de scînteia electrică în faza incipientă a arderii, fie de flacăra mişcătoare după ce arderea a început.

În motorul Diesel, unda detonantă se produce deoarece hidrocarburile, care trebuie să se aprindă spontan îndată după începerea injecţiei combustibilului, se aprind cu întîrziere.

Tendinţa detonantă a combustibililor Diesel va fi cu atît mai mare, cu cît autoaprinderea lor se va face mai greu. Aceasta înseamnă că hidrocarburile termostabile sînt combustibili detonanţi în motoarele cu injecţie. Gradul de detonanţă creşte de la parafine spre aromatice după scara de termostabilitate: parafine liniare → olefine liniare → cicloparafine → izoparafine → aromatice nesubstituite → aromatice substituite.

[1]) Adică invers decît la motorul Otto, la care intensitatea detonaţiei creşte cu raportul de compresie.

Pentru măsurarea gradului de detonanţă s-a stabilit, prin analogie cu „cifra octanică", o unitate arbitrară numită „cifra cetanică", folosind ca etaloane: cetanul (*n*-hexadecan $C_{16}H_{34}$) şi α-metil-naftalina, ca hidrocarburi cu grad de detonanţă mare (cifra octanică = 100) şi, respectiv, mic (cifra octanică = = 0). Proporţia procentuală volumetrică de cetan într-un amestec de cetan şi α-metil-naftalină reprezintă cifra cetanică.

3. *Detonanţa motorinelor şi a uleiurilor grele.* Motorinele, care se comportă în motor ca un amestec anumit din aceste două hidrocarburi-etalon, au cifra cetanică a amestecului. Această caracteristică, care este aditivă, cînd amestecurile sînt făcute în volum, se determină exact cu ajutorul unui motor Diesel standardizat şi cu o aproximaţie în general satisfăcătoare (cifra cetanică = =2—3), prin metode analitice fizico-chimice.

Determinarea analitică a gradului de detonanţă se bazează pe relaţiile directe care există între natura chimică a hidrocarburilor din motorine şi din păcuri, şi întîrzierea aprinderii.

Motorinele naturale din ţiţei au cifre cetanice foarte diferite, după natura ţiţeiului. În general, ţiţeiurile parafinoase conţin fracţiuni medii şi grele (motorine, uleiuri, păcuri) mult mai nedetonante (cifra cetanică = 40—70) decît cele din ţiţeiurile neparafinoase (cifra cetanică = 25—45). La acelaşi ţiţei, cifra cetanică variază foarte puţin cu volatilitatea, astfel încît între motorina uşoară (210—330°C, cu 50% la 240—260°C) şi cea grea (280—370°C, cu 50% la 290—310°C) există o diferenţă mică în ce priveşte gradul de detonanţă[1]). Păcura rămasă după distilarea motorinelor are, însă, cifra cetanică mult mai mică decît cea a motorinelor ei, ceea ce se datoreşte prezenţei hidrocarburilor aromatice superioare şi a răşinilor (tabela 26).

Tabela 26. Cifra cetanică a motorinelor şi a păcurilor din unele ţiţeiuri caracteristice

Ţiţeiul		Motorina uşoară 50% la 240—260°C		Motorina grea 50% la 290—310°C		Păcura	
Natura ţiţeiului	densitatea d_{15}	densitatea d_{15}	cifra cetanică	densitatea d_{15}	cifra cetanică	densitatea d_{15}	cifra cetanică
Ţiţei parafinos	0,832	0,828	64				
Ţiţei parafinos	0,830	0,822	68	0,838	70	0,885	44
Ţiţei parafinos	0,864	0,834	61	0,845	63		
Ţiţei intermediar	0,850	0,853	56	0,862	57	0,923	32
Ţiţei intermediar	0,851	0,847	55	0,871	52		
Ţiţei intermediar	0,869			0,874	47	0,931	27
Ţiţei neparafinos	0,860	0,861	44	0,876	40	0,952	24
Ţiţei neparafinos	0,868	0,886	35	0,893	35		
Ţiţei neparafinos	0,887	0,883	33	0,896	28	0,968	12

[1]) A se compara cu cifra octanică a benzinelor din acelaşi ţiţei, tabelele 9 şi 10.

Motorinele de cracare termică nu sînt indicate pentru prepararea combustibililor Diesel; cifrele lor cetanice sînt, în general, mici (25—40, rareori 45) şi stabilitatea lor chimică este de asemenea mică (cifra de cocs 0,3—0,6%; depozitul după şapte zile, la 76°C, depăşeşte 250 mg/100 cm³). Nestabilitatea chimică se manifestă în motor prin formarea unui depozit carboidic pe ajutaj, ale cărui orificii se înfundă, şi pe capul pistonului. Aceste motorine pot fi folosite în amestec cu motorinele naturale la motoarele cu turaţie joasă.

Motorinele de cracare catalică sînt, din acest punct de vedere, mult superioare motorinelor de cracare termică, avînd o stabilitate chimică mult mai mare (fig. 7). Cifra cetanică este cuprinsă între 40 şi 50 cînd materia primă a cracării a fost de natură parafinoasă; ea este, însă, foarte mică (20—30) cînd s-a supus cracării motorină neparafinoasă sau motorină de la cracarea termică.

În tabela 27 sînt date analizele unor motorine caracteristice; din compararea compoziţiei şi cifrei cetanice se deduce că prezenţa în proporţie mare a parafinelor şi cicloparafinelor măreşte cifra cetanică, în timp ce proporţia mare a aromatelor o micşorează.

Tabela 27. Comparaţie între proprietăţile unor motorine caracteristice

Caracteristicile combustibilului Diesel	Distilarea ţiţeiului			Cracarea termică (presiune mare)	Cracarea catalitică	
	parafinos	parafinos	neparafinos		motorina parafinoasă	motorina neparafinoasă
Densitatea la 15°C	0,810	0,845	0,895	0,900	0,860	0,902
Punctul de congelare, în °C . . .	—40	—4	—57	—12	—10	—65
Distilare fracţionată						
10% distilă pînă la temperatura, în °C	203	291	265	200	251	218
50% distilă pînă la temperatura, în °C	228	307	291	248	280	260
90% distilă pînă la temperatura, în °C	265	335	330	310	323	306
Punctul final, în °C	286	360	362	335	349	333
Cifra de cocs, în %	0	0,03	0,20	0,40	0,09	0,10
Compoziţia (analiza ciclurilor):						
Structuri parafinice, în % greut.	71	69	37	32	63	33
Structuri cicloparafinice, în % greut.	20	20	45	28	14	37
Structuri aromatice, în % greut. .	9	11	18	40	23	30
Cifra cetanică	51	66	37	25	47	24

Se folosesc drept combustibili Diesel şi fracţiuni provenind din alte surse decît ţiţeiul[1]), cum sînt fracţiunile medii separate din:

[1]) Acest aspect al problemei combustibililor Diesel prezintă un interes pentru ţările ip site de ţiţei.

— ţiţei sintetic, obţinut prin hidrogenarea cărbunelui sau a uleiurilor grele (400—450°C şi 200—240 at); aceste fracţiuni sînt caracterizate printr-un stadiu avansat de saturaţie (13,5—15,0% H), ceea ce le imprimă proprietăţi remarcabile de nedetonanţă (cifra cetanică 60—75) şi de stabilitate chimică; ele sînt comparabile cu motorinele parafinoase;

— ţiţei sintetic, obţinut prin reacţiile catalitice ale gazului sărac (CO +

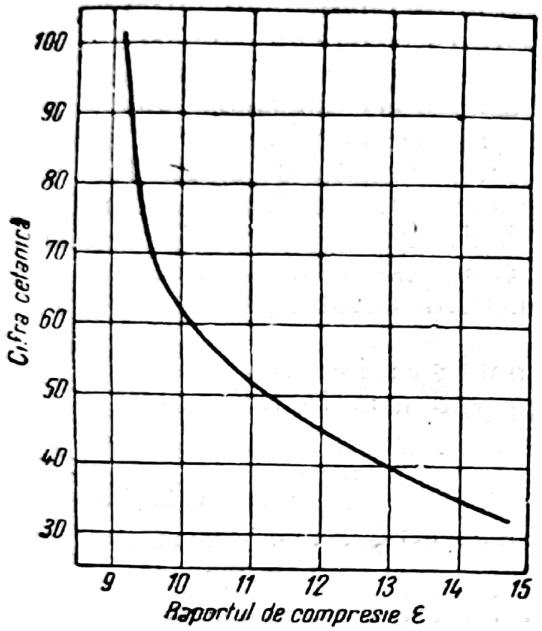


Fig. 13. Variaţia raportului critic de compresie cu cifra cetanică a motorinelor.

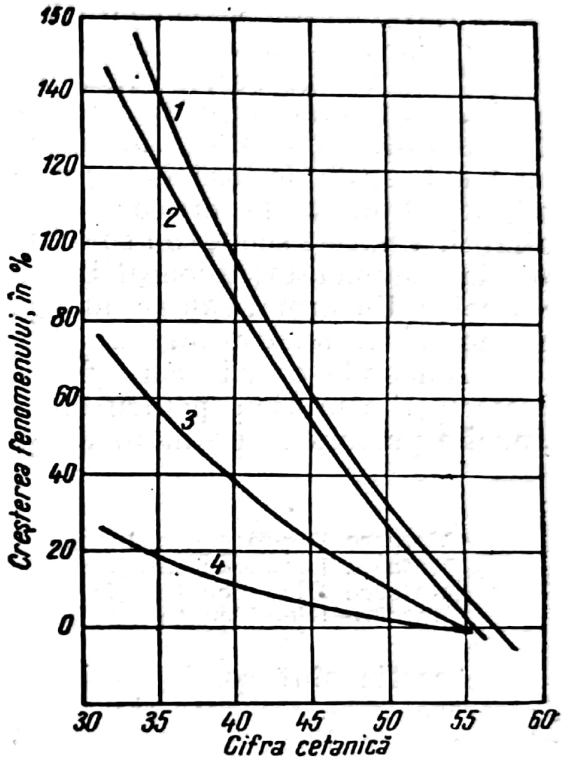


Fig. 14. Influenţa indirectă a variaţiei cifrei cetanice asupra condiţiilor de ardere în motor:
1 — pornire; *2* — conţinut în compuşi arşi incomplet (miros); *3* — depuneri de cocs în motor; *4* — fum în gazele de ardere.

+ H_2); fracţiunile medii separate din acest ţiţei sînt compuse aproape exclusiv din parafine şi din hidrocarburi mixte (parafine-cicloparafine), care sînt foarte stabile şi nedetonante (cifra cetanică 95—100). Aceste fracţiuni, cînd sînt amestecate cu fracţiuni de motorină parafinoasă sau catalitică, în proporţie de circa 20—25%, se comportă ca şi cum ar avea cifra cetanică de 110—120;

— gudron de huilă sau cărbune brun; aceşti cărbuni, producători de cocs de mare valoare metalurgică, sînt distilaţi (incarbonizaţi) la temperaturi înalte (900—1 100° C), ceea ce face ca hidrocarburile distilate să se aromatizeze puternic; uleiurile medii neutre separate din acest gudron sînt combustibili Diesel de calitate inferioară (cifra cetanică 20—35) şi sînt întrebuinţate în amestec (în proporţie mică) cu uleiurile de hidrogenare;

— gudron de lignit; incarbonizarea ligniţilor se face la temperaturi joase (400—450° C), astfel încît uleiurile distilate sînt de natură mai saturată, deoarece nu s-a produs aromatizarea; motorinele preparate din aceste uleiuri sînt comparabile cu motorinele naturale parafinoase (cifra cetanică 60—70).

Cifra cetanică indică măsura în care se produce detonaţia în motor. Între cifra cetanică şi raportul critic de compresie există o relaţie directă, reprezentată de curba din fig. 13. Cu cît cifra cetanică este mai mică (proprietăţi

reduse de aprindere), cu atît raportul de compresie al motorului trebuie să fie mai mare.

Mărirea cifrei cetanice îmbunătăţeşte şi alte proprietăţi de ardere: uşurează pornirea motorului, reduce depunerile de cocs, micşorează prezenţa carbonului şi a compuşilor oxigenaţi intermediari, rău mirositori (în special aldehide), din gazele de scăpare ale motorului (fig. 14). Toate acestea contribuie la o funcţionare mai uşoară şi mai economică a motorului.

4. *Impiedecarea detonaţiei*. În principiu, împiedicarea detonaţiei se realizează dacă se scurtează într-o măsură potrivită întîrzierea aprinderii.

S-au arătat mai sus cauzele fizice şi constructive care influenţează detonaţia. Pentru a o împiedica se poate acţiona asupra acestor cauze, găsind condiţiile optime posibile. Dat fiind însă că aceste cauze sînt greu de influenţat, ele fiind legate de însăşi construcţia motorului, se recurge de obicei la un alt mijloc, şi anume la: micşorarea perioadei de inducţie la aprindere a combustibilului. În acest scop, sau se schimbă proporţia dintre hidrocarburile detonante şi cele nedetonante (în condiţiile raportului de compresie al motorului) în favoarea celor din urmă, sau se adaugă în combustibil substanţe antidetonante, promotori de aprindere.

Amestecuri cu fracţiuni puternic nedetonante. Prescripţiile minime pentru cifra cetanică prevăd următoarele valori pentru tipurile principale de motoare [2]:

	Cifra cetanică
Motoare Diesel pentru locomotive electrice (troleibus) . . .	minimum 46
Motoare Diesel cu turaţie înaltă	minimum 42
Motoare Diesel cu turaţie medie	minimum 38
Motoare Diesel cu turaţie joasă	minimum 32

Aceştia sînt combustibili de funcţionare normală (economică); pentru suprasarcini îndelungate şi pentru performanţe aviatice sînt necesare cifre cetanice mult mai mari. De exemplu, pentru motoare speciale de avion, cifra cetanică minimă este 60.

În funcţie de cerinţele motorului (raport critic de compresie, suprasarcini etc.) se prepară combustibilul corespunzător. În cazul combustibililor pentru motoarele obişnuite (stabile, motoare de pe vase plutitoare), procurarea componenţilor cetanici nu este o problemă grea, deoarece se poate recurge la motorinele parafinoase naturale (cifra cetanică 50—70; punctul de congelare între 0 şi +5°C). Dacă, însă, este necesar să se alimenteze motoare rapide mobile (automotoare, tractoare, autocamioane sau chiar avioane), se pune problema punctului de congelare, care trebuie să fie foarte mic (v. tabela 25). În acest caz, combustibilii trebuie să fie compuşi din componenţi mai uşori (180—300°C) sau chiar din fracţiuni deparafinate cu solvenţi. Astfel, se renunţă la parafine sau, respectiv, se înlătură parafinele liniare care au puncte de congelare mari; dar, deoarece ei au şi cifra cetanică mare, aceste operaţii de ameliorare duc la scăderea cifrei cetanice. Deparafinările succesive ale unei motorine parafinoase pot aduce cu ele următoarele scăderi calitative:

	Punctul de congelare, în °C	Cifra cetanică
Motorină parafinoasă	+ 8	71
Motorină, după deparafinarea I	+ 1	66
Motorină, după deparafinarea II . . .	—17	64
Motorină, după deparafinarea III . . .	—34	57

Scanned with OKEN Scanner

Dat fiind că operaţiile de deparafinare sînt costisitoare, ameliorarea punctului de congelare se poate face prin amestec cu componenţi mai fluizi, dar mai detonanţi, într-o proporţie care nu coboară cifra cetanică sub valoarea minimă. Dacă nu se poate atinge astfel punctul de congelare dorit, se ia drept component de bază o motorină fluidă, căreia i se adaugă antidetonanţi.

Ameliorare prin antidetonanţi. În motorul cu injecţie, antidetonanţii funcţionează ca oxidanţi. Degajarea, în cîteva centre, a oxigenului activ în concentraţie mai mare decît în restul masei gazoase provoacă autoaprinderea mai devreme. În acest scop se folosesc esteri solubili ai acidului azotic: azotat de etil, de butil şi mai ales de amil, compuşi nitro şi nitrozo (nitrotoluen, nitrozobutilamină), peroxizi (de acetil, de acetonă), hidroxilamine etc. Antidetonanţii se adaugă în proporţie de 0,5—3,0% şi măresc cifra cetanică cu 10—25 de unităţi. Creşterea proporţiei de antidetonant este limitată de cost şi de micşorarea punctului de inflamare.

O problemă grea şi încă nerezolvată pe deplin, privitoare la funcţionarea motoarelor cu injecţie, este aprinderea la rece. Aceste motoare sînt calculate, de obicei, pentru aprinderea la temperaturi peste —10°C; cînd temperatura este mai joasă, devine necesară preîncălzirea combustibilului, ceea ce este însă greu de realizat în practică.

Condiţiile determinante la pornire sînt:

— posibilitatea de a produce o viteză suficient de mare;
— forma adecvată a camerei de ardere, pentru încălzire rapidă;
— capacitatea combustibilului de a se aprinde la rece.

Pentru satisfacerea acestor trei condiţii trebuie îndeplinite următoarele:

— folosirea unor uleiuri necongelabile cu indice de viscozitate foarte mare;
— folosirea unui motor cu anticameră turbionară neracită;
— alegerea unui combustibil corespunzător, cu punct de congelare mic (eventual „paragel") şi cu cifra cetanică mare (eventual cu antidetonanţi).

Cînd temperatura la care trebuie pornit motorul este sub —10° C (cazul automotoarelor, al tractoarelor şi al avioanelor de transport), motorinele obişnuite nu mai sînt satisfăcătoare, ci sînt necesari combustibili speciali, şi anume motorine mai volatile (combustibili de pornire, 150—250°C) şi cu o cifră cetanică cu cel puţin 10 unităţi mai mare, sau motorine cu aditivi pentru pornire (1—2% *n*-heptan sau *n*-octan).

Aditivii antidetonanţi cunoscuţi (azotatul de amil, peroxizii, acetona etc.) nu au efect decît dacă sînt introduşi în aerul de aspiraţie al motorului, dintr-un mic rezervor special.

5. *Măsurarea gradului de detonaţie*. Relaţia directă ce există între proprietăţile chimice (termostabilitate, oxidabilitate) de care depinde gradul de detonaţie, pe de o parte, şi constantele fizice (greutate specifică, solubilitate, volatilitate, tensiune superficială), pe de altă parte, a dus la stabilirea unor indici, a căror valoare arată, prin comparaţie, măsura în care un combustibil este mai detonant decît altul, sau decît un etalon stabilit arbitrar. S-au creat astfel metode analitice pentru măsurarea gradului de detonaţie, care prezintă avantajul de a fi simple şi expeditive.

Metode analitice (indirecte):

— Densitatea este prima şi cea mai simplă indicaţie asupra nedetonanţei. Parafinele liniare au densitate mai mică decît cicloparafinele şi aromaticele cu acelaşi punct de fierbere; cele dintîi au cifra cetanică mare, iar cele din urmă, dimpotrivă, au cifra cetanică mică (v. tabela 26). Regula nu este generală, deoarece izoparafinele au densitate mică şi sînt totuşi puternic detonante.

— P u n c t u l d e a n i l i n ă, A, indică temperatura la care un volum de motorină se dizolvă reciproc într-un volum egal de anilină pură (STAS 178-49). Solubilitatea în anilină a unei hidrocarburi este cu atît mai mare cu cît ea este mai săracă în hidrogen[1]); deci, nedetonanţa este cu atît mai mare, cu cît punctul de anilină este mai mare. De exemplu:

	Densitatea	Punctul de anilină în °C	Cifra cetanică
Motorină foarte detonantă . . .	0,891	39,5	27
Motorină puţin detonantă . . .	0,871	62,0	40
Motorină nedetonantă	0,827	82,5	66

— C o n s t a n t a v i s c o z i t a t e - d e n s i t a t e este un parametru compus, în care intervin viscozitatea şi densitatea, care, la acelaşi interval de fierbere, sînt cu atît mai mari, cu cît fracţiunea este mai săracă în hidrogen. Viscozitatea prezintă şi particularitatea că, la aceeaşi greutate moleculară şi la acelaşi conţinut în hidrogen, este cu atît mai mare, cu cît molecula este mai ramificată.

După Pinkevici, valoarea constantei viscozitate-densitate, C_{VD}, se calculează cu ecuaţia

$$C_{VD} = \frac{10 \cdot d - 1{,}723 - 0{,}7 \lg \nu}{8{,}202 - 0{,}578 \lg \nu}, \qquad (6)$$

în care: d este densitatea la 20°C;

ν — viscozitatea cinematică la 50°C, în cSt.

În cazul motorinelor, C_{VD} variază între 0,81 şi 0,93 şi este cu atît mai mare, cu cît fracţiunea este mai săracă în hidrogen.

Motorina nedetonantă, cu cifra cetanică 66 şi cu $d_{15} = 0{,}827$, are $C_{VD} = 0{,}815$, iar motorina foarte detonantă, cu cifra cetanică 27 şi cu $d_{15} = 0{,}891$, are $C_{VD} = 0{,}897$.

— I n d i c e l e D i e s e l întruneşte într-o singură expresie variaţia densităţii şi a punctului de anilină cu structura chimică a fracţiunilor. Valoarea lui se calculează cu ecuaţia

$$ID = (1{,}8\,A + 32)\left(\frac{1{,}415}{d} - 1{,}315\right) \qquad (7)$$

şi creşte direct proporţional cu punctul de anilină A şi invers cu densitatea d.

Această valoare este cu atît mai mare, cu cît gradul de detonanţă este mai mic (în acelaşi sens cu cifra cetanică). De exemplu, motorina nedetonantă (cu cifra cetanică 66) are indicele de iod 70, iar motorina foarte detonantă (cu cifra cetanică 27) are indicele de iod 21.

— F a c t o r u l d e c a r a c t e r i z a r e, K, este o expresie care stabileşte relaţia dintre densitatea şi volatilitatea unei fracţiuni, volatilitatea fiind exprimată prin temperatura medie de fierbere a acestei fracţiuni[2]):

$$K = 1{,}216\,\frac{\sqrt[3]{T}}{d_{15}}, \qquad (8)$$

[1]) Punctele de anilină a trei hidrocarburi caracteristice sînt: *n*-dodecan 80°C; metil-ciclohexan 40°C; toluen —36°C.

[2]) Temperatura medie de fierbere a unei fracţiuni este media aritmetică a temperaturilor la care distilă (STAS 36-50) 10, 20,..., 90%.

în care: T este temperatura medie de fierbere, în °K;
d — densitatea la 15,5°C.

Valoarea lui K este cu atît mai mare, cu cît fracţiunea are un caracter parafinic mai pronunţat.

Din experienţă s-a constatat că rezultatele obţinute cu ajutorul acestor expresii nu au o precizie prea mare, mai ales cînd fracţiunea cercetată este compusă nu din amestecuri de mai multe clase de hidrocarburi în care proporţia lor este aproximativ egală, cum este cazul la fracţiunile de ţiţei, ci din amestecuri în care una dintre clase este în proporţie covîrşitoare faţă de celelalte. De exemplu, combustibilii din produse de hidrogenare a cărbunelui sînt compuşi aproape numai din parafine, pe cînd cei din gudronul de huilă, mai ales din aromatice.

O precizie poate fi obţinută numai prin determinările făcute cu motorul.

Metode directe

— Arderea în motoarele standardizate. Determinarea gradului de detonaţie al combustibililor pentru motoarele cu injecţie se face cu ajutorul aceluiaşi motor Waukesha, cu care se face şi determinarea gradului de detonaţie al combustibililor pentru motoarele cu explozie, după metoda STAS 26-49.

În acest scop, se înlocuieşte dispozitivul de înregistrare şi chiar capul motorului de explozie, în locul căruia se montează un cap special construit.

Determinarea se face după acelaşi principiu al comparaţiei efectului detonant, folosind, ca etaloane, cetan (cifra cetanică 100) şi α - metil-naftalină (cifra cetanică 0), unitatea scării de detonaţie fiind cifra cetanică. Aceste două substanţe au următoarele caracteristici:

Cetan (hexadecan normal, $C_{16}H_{34}$)

Densitate la 15°C	0,775
Distilare fracţionată 5%	între 285,6 şi 287,6°C
distilă complet	6°C
Punct de congelare	minimum + 16,2°C
Cifra de iod	0
Cifra hidroxilică	0
Aspect	clar, incolor

α-Metil-naftalina

Densitate la 15°C	1,025
Distilare fracţionată:	
5%	maximum 239,5°C
95%	maximum 242,0°C
Punct de congelare	sub —9°C

— Metoda raportului critic de compresie. În această metodă se foloseşte motorul Waukesha-STAS, pregătit pentru determinări de cifre octanice. În locul bujiei se montează un injector de combustibil, legat printr-o conductă rezistentă de o pompă de injecţie a combustibilului. Injecţia se reglează cu un avans de 12° faţă de punctul mort superior. Turaţia şi celelalte date caracteristice de regim sînt indicate în tabela 28 [5].

Pornirea motorului se face cu electromotorul; cînd temperaturile de regim au fost atinse, se începe injecţia combustibilului. Se măreşte treptat raportul de compresie pînă cînd încep să se constate aprinderi. Se alege un astfel de regim de compresie, încît în 4 s să se producă două aprinderi; raportul de compresie din acest regim se notează cu ε'.

Tabela 28. Metode pentru determinarea cifrei octanice. Construcţie Waukésha, centralizarea cifrelor caracteristice

Nr. crt.	Caracteristicile aparaturii	Metoda raportului critic de compresie	Metoda întîrzierii aprinderii	Metoda aprinderii la 13°
1	Turaţia, în rot/min	900	900	900
2	Diametrul cilindrului şi cursa pistonului, în mm	82,6 × 114,3	82,6 × 114,3	82,6 × 114,3
3	Forma pistonului	cu şanţ diametral pe capul pistonului	acelaşi piston ca la metoda STAS	acelaşi piston ca la metoda STAS
4	Capul cilindrului	acelaşi ca la determinarea cifrei octanice	cap de cilindru cu anticameră pentru a crea turbulenţă	cap cu anticameră pentru a crea turbulenţă
5	Poziţia injectorului	se aşază în locul bujiei	se introduce în orificiul special	se introduce în orificiul special
6	Direcţia jetului de combustibil	în dreptul şanţului din piston	în anticameră	în anticameră
7	Determinarea avansului de injecţie	celula de neon care se aprinde, cînd se ridică acul de injecţie	celula de neon care se aprinde, cînd se ridică acul de injecţie	aprinderea celulei de neon în dreptul unei fante fixe
8	Metoda de determinare a momentului de aprindere	auditiv; eşapamentul motorului se face în camera de încercări	devierea razei de lumină răsfrînte de prisma fixată la acul lui Midgeley	prin aprinderea unei a doua celule de neon, fixată pe volant în dreptul unei fante
9	Raportul de compresie la care se face determinarea, în grade	raportul care dă două aprinderi în 4 s	raportul care dă aprinderea la 1° de la punctul mort superior	raportul care dă aprinderea exact la punctul mort superior
10	Unghiul de avans de injecţie, în grade	12	10	13
11	Unghiul de întîrziere a aprinderii, în grade	nu se măsoară	se menţine constant, la 11°	se menţine constant, la 13°
12	Cantitatea de combustibil injectat, în cm³/mm	17,5— 18,5	12,5—13,5	12,5— 13,5
13	Presiunea de injecţie, în kgf/cm²	101,9—108,9	101,9—108,9	101,9—108,9
14	Lichidul de răcire	apă	apă	apă
15	Temperatura cămăşii cilindrului, în °C	98—102	98—102	98—102
16	Temperatura apei care răceşte injectorul, în °C	nu se răceşte	35—41	35—41
17	Temperatura aerului la intrare, în °C	64,5—66,5	64,5—66,5	64,5—66,5
18	Temperatura uleiului în carter, în °C	—	—	49—65
19	Presiunea uleiului în carter, în kgf/cm²	1,6—1,9	1,6—1,9	1,6—1,9
20	Tipul pompei de injecţie	Bosch	Bosch: PE-1B-50A-302/3597	Bosch: PE-1B-50A-302/3597
21	Tipul injectorului	Bosch	Bosch: DN-30-S3	Bosch: DN-30-S3

Scanned with OKEN Scanner

Se reduce apoi raportul de compresie; după două rotații ale manivelei de manevră a capului cilindrului, fenomenul de autoaprindere dispare. Raportul de compresie din acest regim se notează cu ε''.

Se numește „raport critic de compresie" media acestor două raporturi limită:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon' + \varepsilon''}{2}.$$

Se aleg apoi două amestecuri de etaloane, astfel proporționate încît rapoartele lor critice de compresie ε_1 și ε_2 să încadreze raportul critic de compresie ε:

$$\varepsilon_1 > \varepsilon > \varepsilon_2.$$

Valoarea cifrelor cetanice ale celor două amestecuri etaloane este cunoscută; din compararea proporțională a diferențelor dintre cele trei valori ale raporturilor de compresie se deduce cifra cetanică a combustibilului. Interpolarea se face pe bază volumetrică.

Metoda este simplă, ușor de experimentat și dă indicații bune.

— Metoda întîrzierii aprinderii. Se adaptează la motorul Waukesha-STAS un cap de cilindru cu anticameră, o pompă de injecție, un dispozitiv cu ac săritor conexat cu un indicator optic de detonație, care permite să se determine apariția și, deci, întîrzierea aprinderii (v. pentru detalii tabela 28).

Se pornește motorul cu 900 rot/min, injecția făcîndu-se cu un avans de 10° față de punctul mort superior. Se potrivește astfel raportul de compresie, încît aprinderea să se producă la 1° după punctul mort superior, ceea ce corespunde la o întîrziere de aprindere de 11°.

Se aleg două etaloane ale căror întîrzieri încadrează întîrzierea de 11° a combustibilului cercetat; indicațiile de pe cadranul indicatorului de detonație servesc la calcularea cifrei cetanice după normele cunoscute la determinarea cifrei octanice.

— Metoda aprinderii la 13°. Aparatul folosit este motorul Waukesha-STAS, căruia i se adaptează un cap de motor Diesel cu anexele sale, o pompă de injecție a combustibilului, un dispozitiv de răcire cu apă distilată sau cu o soluție de etilenglicol, un termoelement pentru încălzirea aerului de combustie (v. pentru detalii tabela 28).

Afară de acestea, sînt și instrumente de măsurare a întîrzierii aprinderii, și anume:

— indicatorul de combustie, construit după principiul dispozitivului cu ac săritor, care este montat în poziție verticală în arborele cilindrului; el este cuplat cu un milivoltmetru cu termocuplu (indicator de detonație);

— indicatorul de injecție, instrument asemănător cu cel precedent, montat pe injector, astfel încît să indice frecvența mișcării acului care obstruează orificiul injectorului;

— indicatorul de aprindere, care cuprinde două celule cu neon (0,25 W și 110 V) și este fixat pe volan; el se mișcă în spatele unui ecran cu fante radiale în unghi de 13°; lămpile sînt conexate la indicatoarele de combustie și de injecție, și se aprind în momentul cînd se produce aprinderea și, respectiv, injecția combustibilului;

— un generator de curent, pentru circuitele indicatoarelor.

Scanned with OKEN Scanner

Motorul funcţionează în următoarele condiţii: turaţia trebuie să fie cuprinsă între 891 şi 909 rot/min; avansul de injecţie trebuie să fie fixat la 13°, iar presiunea de injecţie nu trebuie să depăşească intervalul 102—110 kgf/cm².

Alimentarea motorului se face cu un debit de combustibil de 12,8—13,2 cm³/min; aerul de combustie se preîncălzeşte la 65°C.

Variaţia raportului de compresie se face cu un piston lateral, care micşorează sau măreşte spaţiul mort; poziţia acestui piston este precizată cu ajutorul unui vernier aşezat pe arborele lui.

Ca şi în cazul motorului cu explozie, pornirea se face cu ajutorul motorului sincron, fără a se introduce combustibil în cilindru. Combustibilul pompat este scos din circuit.

Cînd toate condiţiile de presiune, de temperatură etc., au fost satisfăcute, se introduce combustibilul în cilindru; dacă pistonul de reglaj al compresiei este astfel fixat încît raportul de compresie să fie mare, se produc detonaţii puternice, care se percep cu urechea. Se modifică raportul de compresie astfel, încît întîrzierea de aprindere să fie de 13°, ceea ce se observă prin aprinderea ambelor celule cu neon.

Raportul de compresie corespunzător acestei întîrzieri de aprindere se numeşte „raportul pentru întîrzierea de 13°“ a combustibilului de cercetat.

Se repetă încercarea cu doi combustibili de referinţă astfel aleşi, încît cifrele lor cetanice să nu difere cu mai mult decît opt unităţi, şi se determină şi pentru aceştia raporturile de compresie pentru întîrzierea de 13°.

Prin interpolare proporţională se determină cifra cetanică a combustibilului supus cercetării.

În practica de laborator se lucrează destul de greu cu cetanul, din cauza punctului său de congelare mare. De aceea, în locul cetanului se foloseşte adeseori cetena [*n*-hexadecena-(1)], alecărei caracteristici sînt următoarele:

Cetena [*n*-hexadecena-(1); $C_{16}H_{32}$]:

Densitatea la 20°C	0,780—0,782
Distilare fracţionată, în °C	
punct iniţial	minimum 265
10%	minimum 270
90%	minimum 280
punct final	maximum 295
Punct de topire, în °C	3,8—4,2
Cifra de iod	68—72
Indice de refracţie la 20°C	1,4400

Determinarea se face în aceleaşi condiţii ca şi în cazul cetanului, iar cifra obţinută este *cifra cetenică*, care este mai mare decît cifra cetanică; relaţia suficient de aproximativă dintre acestea este:

cifra cetanică = 0,88 cifra cetenică.

Metodele de determinare a gradului de detonanţă cu ajutorul motorului sînt precise, dar prezintă inconvenientul că necesită un timp îndelungat. De aceea, în fabricaţie se folosesc mai mult metodele analitice indirecte; pentru a avea însă o corespondenţă de unităţi, se transformă valorile diverşilor indici în unităţi cetanice.

Pentru motorinele din ţiţei, formulele de trecere de la indici la scara cetanică sînt următoarele:

$$C.C. = 0{,}733\,A + 4,$$
$$C.C. = 482 - 508{,}5\,C_{VD},$$
$$C.C. = 0{,}8\,ID + 10,$$

unde: $C.\,C.$ reprezintă cifra cetanică;

A — punctul de anilină;
C_{VD} — constanta viscozitate-densitate;
ID — indice Diesel.

În diagrama din fig. 15 sînt date curbele care indică variaţia cifrei cetanice cu aceşti indici caracteristici.

În fig. 16 este reprezentată nomograma care dă direct cifra cetanică, atunci cînd se cunoaşte densitatea la 15°C şi temperatura medie de fierbere în °C.

Cifra cetanică se poate deduce şi din compoziţia motorinei. Se determină, prin analiza ciclurilor, proporţia de componenţi structurali: hidrocarburi aromatice (A), naftenice (N) şi parafinice (P), şi se foloseşte relaţia:

$$C.\,C. = -0{,}2A + 0{,}1N + 0{,}85P.$$

η) **Puterea calorifică**. Pentru motoarele stabile, puterea calorifică a combustibilului lichid este un parametru fără importanţă, atît timp cît dimensionarea motorului s-a făcut în consecinţă. Pentru motoarele mobile, şi mai ales pentru cele de avion, este important ca puterea calorifică, raportată la kilogram, să fie cît mai mare.

Dintre compuşii uzuali, hidrocarburile sînt cele care au cea mai mare putere calorifică. Ea este cu atît mai mare, cu cît hidrocarbura este mai bogată în hidrogen şi are, deci, densitatea mai mică (tabela 29).

În standardele mai vechi se puneau condiţii de putere calorifică minimă. În ţara noastră, unde combustibilii Diesel sînt furnizaţi exclusiv de ţiţei, nu este necesar să se menţioneze în standarde şi această specificaţie, deoarece condiţia unei puteri calorifice minime (de circa 9 700 kcal/kg, pentru motorinele grele şi de circa 10 000 kcal/kg pentru cele mai volatile) este îndeplinită o dată cu condiţiile limitative de volatilitate, de punct de congelare şi de cifră cetanică.

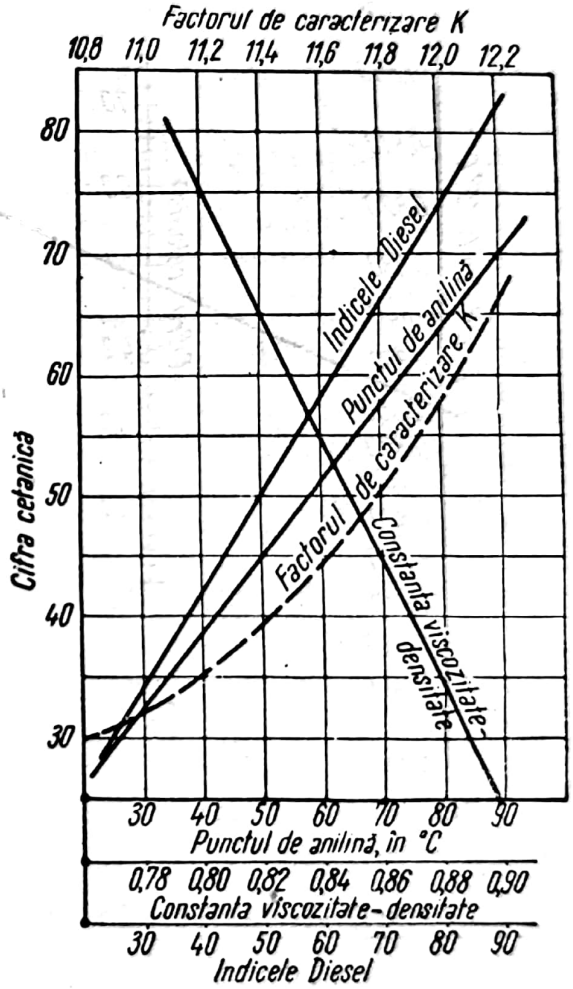


Fig. 15. Curbele relaţiilor dintre indicii motorinelor şi cifra lor cetanică.

θ) **Agresivitatea**. Pompa de combustibil, ajutajul şi supapele sînt piese calibrate cu multă precizie, în regimul de temperatură şi presiuni înalte; ele trebuie să asigure o etanşeitate perfectă. Nu se poate tolera prezenţa substanţelor agresive decît în limite reduse, în care ele nu sînt nocive.

Combustibilii trebuie să fie liberi de alcalii şi de acizii minerali rămaşi de la tratamentele de rafinare. Aciditatea organică, reprezentată de acizi

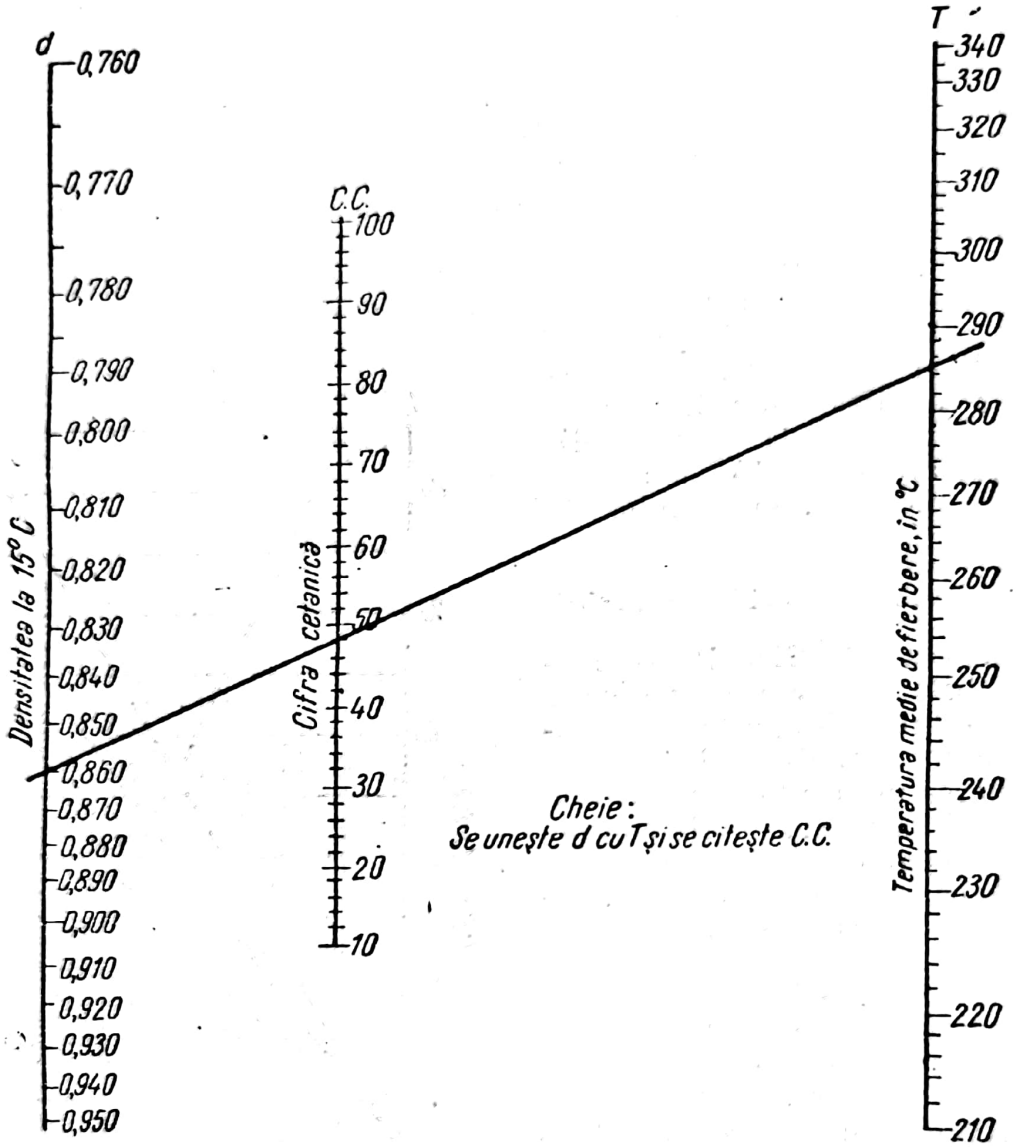


Fig. 16. Nomograma pentru determinarea cifrei cetanice din densitate și din distilarea fracționată.

Tabela 29. Puterea calorifică inferioară a combustibililor Diesel

Natura combustibilului (motorina)	Puterea calorifică	
	kcal/kg	kcal/l
Distilarea țițeiului	9 700—10 300	8 500—9 700
Cracarea păcurii (termic)	9 400—10 000	8 600—9 200
Cracarea motorinei (catalitic)	9 500—10 200	8 600—9 700
Gudron de lignit (temperatură joasă) . . .	9 700—10 300	8 500—9 700
Gudron de huilă (temperatură înaltă) . .	8 700— 9 200	9 200—9 700
Gaz de sinteză	10 500—10 700	8 100—8 300

Scanned with OKEN Scanner

graşi şi naftenici şi fenoli, nu trebuie să depăşească echivalentul a 5 mg KOH (GOST) — 10 mg KOH (STAS) la 100 cm³ motorină[1]). Pentru motoare de eficacitate mare, motorina trebuie să fie perfect neutră.

Se admite un conţinut mic în sulf legat în combinaţii neutre; 0,2—0,25% pentru motoarele rapide şi, maximum, 0,5% pentru cele lente.

În cazul ţiţeiurilor sulfuroase se tolerează un conţinut de maximum 0,75, respectiv de 0,2%. Astfel de combustibili sulfuroşi ard în motoare în care piesele în contact cu flacăra sînt confecţionate din metale speciale. În toate cazurile, însă, proba de coroziune cu lama de cupru (STAS 40-49) trebuie să fie negativă.

d) Combustibili pentru turboreactoare

Arderea în turboreactoare este un fenomen mult mai simplu decît arderea în motoarele cu piston. Regimul de ardere continuă şi la presiune constantă fac ca turboreactoarele, care au ca generator de energie o turbină cu gaze de ardere (fig. 17), să nu aibă de suportat efectele dăunătoare ale arderii discontinue şi sub presiune variabilă. În turbina cu gaze nu se produc nici defecte de aprindere, nici detonaţii. Proprietăţile de ardere a combustibililor de turboreactoare vor fi în consecinţă mult diferite de acelea

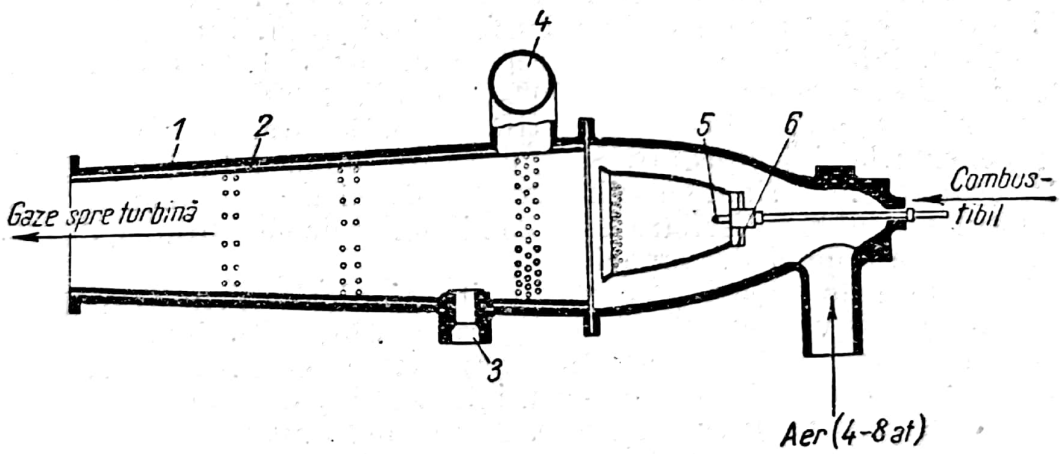


Fig. 17. Camera de ardere a unui turboreactor de avion:
1 — carcasă rezistentă la presiune; *2* — înveliş termorezistent; *3* — locaş pentru bujie; *4* — conductă pentru aer de răcire; *5* — injector; *6* — rozetă.

ale motoarelor cu piston, mai ales prin faptul că nu se pune problema aprinderii periodice, şi nu există, deci, limitări ale volatilităţii legate pirect de fenomenul de aprindere.

În acest caz, proprietăţile necesare ale combustibililor se referă mai mult la vehicul, la siguranţa şi la mersul lui, şi mai puţin la funcţionarea motorului. Prin aceste exigenţe mai simple ale turboreactorului, condiţiile limitative

[1]) Aceasta reprezintă o concentraţie de circa 0,2—0,5 g acid oleic la 1 kg motorină, ceea ce este foarte puţin.

impuse combustibililor sînt mai uşor de îndeplinit, iar posibilitatea de a-i prepara, mai mare decît în cazul combustibililor pentru motoare cu piston.

α) **Puritatea**. Combustibilul trebuie să fie un amestec de hidrocaburi [1]), limpede şi lipsit de suspensii minerale care ar putea obtura orificiile injectorului.

β) **Fluiditatea**. Combustibilul trebuie să rămînă perfect lichid pînă la −60°C, pentru ca să nu obtureze conductele de alimentare. În acest scop se limitează conţinutul în aromatice la maximum 25%. Viscozitatea nu trebuie să depăşească 4 cSt la 0°C şi 25 cSt la −50°C; dar pentru a asigura ungerea pompei de combustibil este necesar ca, la 20°C, viscozitatea combustibilului să fie de cel puţin 1,8 cSt.

γ) **Stabilitatea chimică**. Este indicat ca în combustibil să nu se găsească hidrocarburi nesaturate în proporţie prea mare, deoarece, pe de o parte, s-ar provoca formarea de carboide la orificiul injectorului şi, pe de altă parte, s-ar putea produce răşini (gume) insolubile. Pentru aceste motive se limitează conţinutul în astfel de hidrocarburi, impunînd cifra de brom (STAS 311-49) de maximum 3 g/100 g sau cifra de iod (STAS 315-49) de 2—3 g/100 g. De asemenea, se limitează conţinutul în gume actuale (STAS 49-49) la 8 mg/100 cm³, la locul de producţie, şi la 11 mg/100 cm³, la locul de consum, sau conţinutul în gume potenţiale (STAS 314-49) la maximum 20 mg/100 cm³.

δ) **Volatilitatea**. În condiţiile de pulverizare a combustibilului în camera de ardere foarte caldă (800—1 000°C), injectorul trebuie să fie protejat; în acest scop, cu ajutorul unei pîlnii fixate la capătul injectorului, flacăra este aruncată la distanţa de 10—15 cm de acesta. Pentru ca flacăra să fie îndepărtată de la injector şi să rămînă totuşi scurtă şi fără fum, este necesar ca fracţiunea combustibilă să se vaporizeze repede şi complet. Fracţiunile potrivite sînt cele din care se vaporizează 80—90%, pînă la 200°C.

În ce priveşte punctul final al distilării fracţionate, el depinde de forma şi de dimensiunile injectorului. Sînt necesare două feluri de combustibil „turbo": uşor (punct final maximum 240°C) şi greu (punct final 315°C).

Punctul iniţial de distilare este condiţionat de necesitatea de a împiedica formarea de dopuri de vapori.

ε) **Tensiunea de vapori**. Pentru a evita pierderile prin evaporare şi formarea de „dopuri de vapori" cînd motorul este cald, se limitează tensiunea de vapori la maximum 360 mm col. mercur; pentru ca motorul să pornească însă uşor la rece, se cere ca tensiunea minimă să fie de 260 mm col. mercur.

ζ) **Comportarea la ardere**. Arderea se produce după o pulverizare şi vaporizare prealabilă în masa de aer, care pătrunde prin rozeta injectorului (fig. 17) şi care se încălzeşte progresiv prin radiaţie şi conductivitate (pîlnia injectorului).

Amestecul de vapori şi aer ajunge la marginea flăcării, care are forma şi structura flăcării Bunsen, iar modul cum decurge arderea este cel stabilit de N. Semionov pentru reacţiile înlănţuite de oxidare.

Efectul termic al arderii depinde în mare măsură de presiunea aerului în camera de ardere, deoarece această presiune influenţează fenomenul fizic de contact între aer şi picăturile de combustibil injectat. Concentraţia mărită a combustibilului şi a aerului în unitatea de volum real face ca viteza de ardere să crească. Ca urmare a măririi presiunii se produc următoarele fenomene: lungimea flăcării scade, turbulenţa creşte în zona de ardere (flacără), unghiul

[1]) Este indicat să nu se întrebuinţeze compuşi oxigenaţi, care au o putere calorifică mai mică decît cea a hidrocarburilor.

Scanned with OKEN Scanner

de injecţie al ajutajului se măreşte, iar dispersiunea creşte (particulele se micşorează considerabil). Mărimea particulelor este determinată de relaţia

$$r = \frac{31{,}1}{p_i \cdot p_a}; \tag{9}$$

în care: r este raza medie a particulelor, în mm;
p_i — presiunea de injecţie a combustibilului, în at;
p_a — presiunea aerului din camera de ardere, în at.

Toate aceste schimbări ale condiţiilor de amestec şi de evoluţie a arderii duc la mărirea randamentului economic, deoarece sarcina calorică a camerei de ardere (cantitatea de căldură degajată în unitatea de volum) creşte foarte repede în raport cu mărirea presiunii, după cum reiese din relaţia

$$q = 3\,600 \frac{H_s \cdot S}{V \cdot t_a} \cdot \frac{p_1}{p_0}, \tag{10}$$

în care: q este sarcina calorică, în kcal/m³ · h;
H_s — puterea calorifică a combustibilului, în kcal/kg;
S — entropia amestecului la temperatura de intrare în camera de ardere, în kcal/kg;
V — volumul specific al aerului, în m³/kg;
t_a — durata arderii, în s;
p_1 şi p_0 — presiunile absolute ale aerului din camera de combustie şi presiunea exterioară (atmosferică), în ata.

Din practică s-a constatat o concordanţă satisfăcătoare cu rezultatele calculului. În raport cu sarcina calorică, obţinută cu aer la presiunea atmosferică, la 2 ata sarcina este de 7,2 ori mai mare, la 3 ata de 22,9 ori, la 4 ata de 52,0 ori.

De aici reiese marele rol al arderii sub presiune.

Influenţa calităţii combustibilului asupra acestui mod de ardere nu prezintă importanţă.

η) **Puterea calorifică.** Se recomandă ca energia degajată să fie cît mai mare cu putinţă. De aceea, este necesar ca fracţiunea combustibilă să aibă puterea calorifică pe care o au hidrocarburile cuprinse de obicei în fracţiunile ce distilă în intervale corespunzătoare, adică 10 100 —10 300 kcal/kg.

θ) **Agresivitatea.** Din acest punct de vedere se cer combustibililor „turbo" aproximativ aceleaşi proprietăţi ca şi combustibililor de motoare: o probă negativă de coroziune şi un conţinut limitat în sulf combinat.

Pentru a reduce cît mai mult efectele corosive, aciditatea minerală şi alcalinitatea nu sînt tolerate, iar aciditatea organică nu trebuie să depăşească 1 mg KOH/100 cm³.

Combustibilii „turbo" nu trebuie să conţină nici în soluţie compuşi cu metale (naftenaţi, fenolaţi etc.) care produc, prin ardere, cenuşă, ce s-ar depune pe turbină şi ar produce coroziuni serioase în conul de evacuare (propulsor).

În tabela 30 sînt cuprinse datele analitice referitoare la combustibilii „turbo", *uşor*, *greu*, *JP-1* şi *JP-4*, luaţi ca exemplu.

Combustibilii „turbo" pot fi preparaţi prin metode simple de distilare, fără să fie necesare rafinări speciale. De obicei, ei se obţin astfel: se distilă ţiţeiul, separînd fracţiunea cuvenită (după limitele de distilare impuse de standard); apoi se neutralizează intens fracţiunea, se spală şi se usucă. Se pot adăuga pînă la 10% produse de cracare. Se aleg fracţiuni de bază cu un conţinut corespunzător de aromatice.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 30. Specificaţii limitative pentru combustibili „Turbo"

Caracteristici	Denumirea comună a combustibililor			
	„Turbo" uşor	*JP-4* (SUA)	*JP-1* (SUA)	„Turbo" greu
Puritatea				
Apă şi impurităţi	0	0	0	0
Fluiditatea				
Viscozitate la 20°C, în cSt	1,8—3,0			
Viscozitate la 0°C, în cSt, maximum	4			
Viscozitate la —50°C, în cSt, maximum	25			
Punct de congelare, în °C, maximum .	—60	—60	—60	—60
Conţinut în hidrocarburi aromatice, în %, maximum	25	15	15	25
Stabilitatea chimică				
Cifra de iod (Margosches), în g/100 cm³, maximum	2			
Cifra de brom, în g/100 cm³, maximum				3
Gume actuale, în mg/100 cm³, maximum	11			
Gume potenţiale, în mg/100 cm³, maximum				20
Volatilitatea				
Distilare fracţionată:				
punct iniţial, în °C, minimum . . .	120			
10% distilă pînă la temperatura, în °C		175	105	
90% distilă pînă la temperatura, în °C		225	215	
punct final, în °C, maximum . . .	240			
punct de inflamabilitate STAS 32-49, în °C		45°	—48°	
Tensiune de vapori, în mm col. mercur, la 38°C				260—360
Puterea calorifică, în kcal/kg, minimum	10 250	10 200	10 350	10 120
Agresivitatea				
Aciditate minerală şi alcalii	0			0
Aciditate organică, în mg KOH/100 cm³, maximum	1,0			
Sulf, maximum	0,1%			0,5%

Scanned with OKEN Scanner

e) Combustibili pentru arzătoare cu fitil

Arzătoarele cu fitil, cunoscute sub numele de „lămpi cu petrol", sînt folosite pentru încălzitul şi iluminatul casnic.

Ele produc o flacără continuă şi staţionară, folosind aerul înconjurător (secundar), care este adus prin tiraj natural (cilindru de sticlă). Debitul de aer este reglabil în limite înguste; el poate varia numai prin mărirea sau prin micşorarea vitezei, care depinde direct de intensitatea flăcării. Cu aer în proporţie justă se obţine o flacără de mărime maximă; cu aer puţin, flacăra este funinginoasă şi lungă, iar cu aer prea mult ea este mică şi rece.

Debitul de combustibil („petrol lampant"), care se ridică prin capilaritate în fitil, este determinat de mărimea fitilului şi de tensiunea superficială a petrolului.

Puterea ascensională a petrolului, M, se măsoară cu ajutorul cantităţii de petrol care se ridică, în unitatea de timp (min), prin unitatea de secţiune a fitilului (mm^2).

După Stepanov, cantitatea M este dată de relaţia

$$M = k \frac{\alpha^2}{\nu}, \qquad (11)$$

în care: k este factorul de ascensiune, pentru 1 mm de fitil şi 1 min;

α — tensiunea superficială, în mg/mm;

ν — viscozitatea cinematică, în cSt.

De aici se deduce că puterea ascensională creşte cu tensiunea superficială, a cărei valoare este de 2,65—2,90 mg/mm, şi scade cu viscozitatea. În practică nu este necesar să ne conducem după aceste două constante greu de determinat, deoarece ambele variază cu volatilitatea fracţiunii, care deci, poate da indirect indicaţii asupra puterii ascensionale.

Pentru a realiza creşterea acesteia ar fi indicat să se folosească fracţiuni mai puţin volatile; dar nu se poate merge prea departe în acest sens, deoarece creşterea implicită a viscozităţii peste o anumită limită (circa 2,2 cSt) duce la micşorarea puterii ascensionale.

Proprietăţile care determină o bună ardere sînt următoarele;

α) **Puritatea.** Petrolul lampant trebuie să fie liber de suspensii şi de apă, deoarece acestea obstruează capilarele fitilului şi micşorază cantitatea de petrol care poate ajunge, în unitatea de timp, la flacără. Chiar apa higroscopică, dizolvată în petrol (de ordinul sutimilor de procente), umezeşte fitilul după un timp oarecare (cîteva zile). De aceea, fitilul trebuie uscat periodic[1]).

După standardele curente (tabela 31) conţinutul în apă şi în impurităţi (determinat la centrifugă) trebuie să fie nul.

β) **Fluiditatea.** Petrolul trebuie să fie lichid pînă la cel puţin —12°C şi să nu prezinte creşteri prea mari ale viscozităţii cînd se răceşte (fracţiunile 150—300°C ale ţiţeiurilor din R.P.R. sînt satisfăcătoare din aceste puncte de vedere).

γ) **Compoziţia şi stabilitatea chimică.** Dintre hidrocarburile conţinute în fracţiunile de lampant, aromaticele şi unele naftene sînt, practic, sensibile la acţiunea oxigenului atmosferic şi a luminii, avînd tendinţa de a produce compuşi fenolici şi chinonici coloraţi. Prin tendinţa lor de a-şi mări molecula,

[1]) O măsură eficace constă în a introduce în vasul cu petrol cîteva cristale de sare grunjoasă.

Tabela 31. Limitări standardizate pentru petrolul lampant

Caracteristici	Petrol uşor		Petrol greu	
Standardul	STAS 177-49	Căi ferate germane	STAS 177-49	GOST 4753-49
Marca	tip A		tip B	
Puritatea şi fluiditatea				
Apă şi impurităţi mecanice	0	0	0	0
Punct de congelare, în °C, minimum .		—15		—12
Compoziţia şi stabilitatea chimică				
Culoare Stammer (STAS 34-49), în mm, minimum	200	180	200	marca 3
Proba natron (STAS 30-49)	1		1	
Volatilitatea				
Distilare fracţionată:				
pînă la 150°C distilă, în %, maximum .		10		
pînă la 200°C distilă, în %, minimum .	18		0	
pînă la 270° distilă, în %, minimum . .				70
pînă la 280° distilă, în %, minimum . .	93		93	
pînă la 300° distilă, în %, minimum . .	98	88	98	maximum 98
punctul final, °C, maximum		315		
Inflamabilitatea, în °C, minimum . .	30 (AP)	24 (AP)	40 (AP)	40 (MP)
Comportarea la ardere				
Proba de ardere		flacăra scade la jumătatea din înălţime, după 16 ore		
Cenuşă, în %, maximum	0,003	0,003	0,003	0,005
Agresivitatea				
Aciditate minerală şi alcalii	0	0	0	0
Aciditatea organică, în mg KOH/100 cm³, maximum	3,5	1,5	3,5	1,4
Conţinut în sulf, în %, maximum . .				0,1

aceşti compuşi imprimă petrolului proprietăţi nocive de ardere (flacără funinginoasă, îmbîcsirea fitilului etc.). De aceea, tendinţa de alterare a petrolului se determină prin culoare (STAS 34-49); această proprietate, care este în di-

rectă legătură cu compoziţia chimică a fracţiunii, poate fi apreciată cantitativ prin cifra de iod sau prin cifra de brom (STAS 311-49).

În lampante se găsesc şi acizi naftenici sau graşi, care au şi o acţiune rezinificantă [11], pe lîngă acţiunea agresivă faţă de metale. De aceea, aceşti acizi trebuie îndepărtaţi din lampante prin neutralizare şi prin spălare intensă. Controlul prezenţei lor se face prin proba „natron" (STAS 30-51).

Compuşii cu sulf imprimă petrolului şi gazelor de ardere un miros neplăcut; iar ca urmare a tendinţei ce o au de a polimeriza, ei produc substanţe răşinoase. GOST 4753-49 limitează conţinutul în sulf la maximum 0,1%, în petrolul greu.

δ) **Volatilitatea.** Temperatura iniţială de distilare a petrolului lampant este determinată de gradul de inflamabilitate. Punctul de inflamare trebuie să fie astfel, încît să se evite pericolul exploziilor; la cele mai multe fracţiuni de ţiţei, temperatura de inflamare la 30°C presupune un început de distilare de cel puţin 165°C.

Temperatura finală de distilare este condiţionată de viscozitatea mare a fracţiunilor grele, care micşorează puterea ascensională, şi de tendinţa lor de a produce carboide (scrum) de fitil, din cauza vitezei lor mici de ascensiune (durata mare de încălzire). Temperatura finală a lampantelor nu trebuie să depăşească 300°C. În trecut (v. tabela 31, standardul Căi ferate germane), se credea că dezavantajul unui punct final foarte înalt poate fi compensat printr-un punct iniţial cît mai coborît. S-a constatat că este mult mai bine să se folosească fracţiuni înguste, cuprinse între 200 şi 300°C (de exemplu STAS 177-49).

Consumul petrolului lampant în R.P.R. şi în alte state este foarte redus în raport cu cel de benzină şi de motorină, şi de aceea există un disponibil de fracţiuni medii rămase de la prepararea acestor două produse, astfel încît se pot selecţiona fracţiuni potrivite preparării lampantului. Acestea sînt fracţiuni 200—300°C din ţiţeiuri parafinoase, fracţiuni care se rafinează uneori cu acid sulfuric, cînd conţinutul în hidrocarburi aromatice este prea mare (culoare gălbuie, culoare Stammer mică, STAS 34-49), şi se neutralizează totdeauna cu leşie.

ε) **Inflamabilitatea.** Punctul minim de inflamare, care evită pierderile prin evaporare sau exploziile în lampă, este de minimum 30°C.

ζ) **Comportarea la arderea în lampă.** Flacăra trebuie să fie mare, alb-gălbuie, fără miros şi fără fum. Ea trebuie să aibă o mărime cît mai constantă[1]) şi să consume puţin lampant. Cea mai bună flacără se realizează cu lampantele preparate din ţiţeiuri parafinoase. Fiind bogate în hidrogen, ele dau o flacără luminoasă.

Hidrocarburile aromatice, afară de faptul că, avînd o viteză ascensională mică şi o tendinţă accentuată de a se oxida şi de a se rezinifica, dau o flacără relativ mică, care scade repede, sînt mai sărace în hidrogen; din această cauză, flacăra este roşie şi funinginoasă.

În aceeaşi lampă, petrolurile bogate în aromatice, avînd nevoie de mai mult aer pentru ardere totală, ard mai puţin bine decît petrolurile din ţiţeiurile parafinoase, din cauza lipsei de aer.

η) **Agresivitatea.** Pentru a evita o acţiune corosivă asupra metalului rezervorului de depozit, dar mai ales asupra pieselor de alamă sau de oţel ale lămpilor, petrolurile nu trebuie să conţină acizi minerali sau leşii (rămase de la operaţiile de

[1]) În primele şase ore nu trebuie să piardă mai mult decît 10% din intensitate.

rafinare), acizi organici (rămaşi prin neutralizare incompletă) şi nici compuşi cu sulf. După STAS 177-49 se admite o aciditate corespunzătoare la maximum 3,5 mg KOH la 100 cm^3, iar după GOST 4753-49, la maximum 1,4 mg KOH la 100 cm^3.

f) Combustibili pentru focare

Aceşti combustibili sînt amestecuri de hidrocarburi cu greutate moleculară mare şi de compuşi asfaltici, formate din reziduuri de distilare a ţiţeiului sau a produselor de cracare, sau din fracţiuni distilate în vid. Uneori se adaugă acestora şi fracţiuni grele fără valoare deosebită, rămase de la fabricarea uleiurilor de uns (extracţie selectivă) sau a parafinei.

Volatilitatea lor este, în general, foarte mică, cea mai mare parte din aceste amestecuri prezentînd o nestabilitate termică atît de mare, încît se descompun înainte de a se vaporiza; de aceea, pentru a fi arşi complet şi repede, aceşti combustibili trebuie dispersaţi cît mai intens (pulverizare).

Aparatele de pulverizare se numesc „arzătoare de focare" sau „injectoare" şi sînt utilizate pe scară mare la cazanele de abur, la cuptoarele industriale, la încălzirile centrale etc.

Ele sînt de mai multe tipuri:

— Injectoare *cu aer*, prin care combustibilul încălzit suficient pentru a fi foarte fluid este pulverizat de către aerul de combustie comprimat la 0,1—0,4 at; pulverizarea se face comprimînd, cu ajutorul aerului, combustibilul prin orificii cu diametrul mic (amestec intern), sau făcînd să curgă lichidul perpendicular într-un jet de aer (amestec extern); aceste injectoare necesită combustibili cu viscozitate mică şi sînt folosite în instalaţii mici cu reglare automată (încălziri centrale).

— Injectoare *cu abur*, asemănătoare cu cele dintîi, folosesc abur cu presiunea de minimum 2 at; ele au o flexibilitate mare, putînd dispersa combustibilul mai mult sau mai puţin independent de cantitatea de aer.

— Injectoare cu pulverizare *mecanică*, în care combustibilul este pompat, cu presiunea de 8—21 at, prin ajutaje în formă de spirală; ele prezintă avantajul unui consum mic de energie, dar au inconvenientul că, pentru un acelaşi injector, debitul de combustibil este dependent de presiune; schimbarea intensităţii flăcării se face fie prin schimbarea ajutajelor (orificii diferite), fie prin schimbarea numărului de injectoare în funcţiune.

— Injectoare cu pulverizare *centrifugă*; prezintă avantajul că evită utilizarea ajutajelor, care se obstruează uşor; ele consumă însă multă energie.

Oricare ar fi tipul de injector, modul cum decurge arderea depinde de gradul de pulverizare al combustibilului, a cărui capacitate de a se dispersa depinde de proprietăţile sale fizico-chimice.

Arderea se face într-un exces de aer; durata de aprindere şi de ardere depinde de mărimea particulelor, care, în general, variază între 0,08 şi 0,25 mm. Cu cît ele sînt mai mici, cu atît flacăra este mai scurtă şi mai puţin luminoasă. Timpul de ardere este de 0,2—0,6 s.

În general, flacăra scurtă şi constantă, cum este necesară în arzătoarele mici cu reglaj automat, este produsă de combustibilii fluizi şi volatili (distilate), pe cînd flacăra mare, utilizată în cuptoarele industriale, la care nu este necesară o deosebită precizie la reglare, este produsă de combustibili grei, mai ieftini (păcuri, reziduuri grele).

Scanned with OKEN Scanner

Clasificarea combustibililor de focare se face după acest criteriu de utilizare. Se deosebesc următoarele clase:

— combustibili ușori, cu volatilitate mare;
— combustibili ușori, cu volatilitate mică;
— combustibili semifluizi;
— combustibili grei.

Vechea clasificare după punctul de congelare al combustibilului s-a dovedit neîntemeiată, deoarece curgerea lui pînă la aparatul de ardere este un fenomen care nu prezintă importanță la pulverizare și deci nici la producerea flăcării. Dintre însușiri, viscozitatea este determinantă.

α) **Puritatea**. Deoarece combustibilul circulă prin canale și orificii foarte înguste, conținutul în impurități mecanice trebuie să fie cît mai mic (maximum 1%). Cenușa nu trebuie să depășească circa 0,1% la combustibilii ușori și 0,3% la cei grei.

Deși apa prin ea însăși, nu constituie un inconvenient important la ardere, conținutul în apă trebuie, pe cît cu putință, evitat, deoarece pe de o parte ea conține săruri (mai ales clorură de sodiu) în soluție, iar pe de altă parte prezintă inconveniente la depozitare; împreună cu argila și cu nisipul, ea formează în fundul rezervoarelor un mîl, care se așază pe serpentina de încălzire, împiedicînd transmiterea căldurii. Se tolerează 0,5% la combustibilii ușori și maximum 2% la cei grei (tabela 32).

β) **Fluiditatea**. Punctul de congelare este important numai în ce privește pomparea. Instalațiile care nu au dispozitive de încălzire a combustibilului, cum sînt, de exemplu, instalațiile de încălzire centrală la locuințe, trebuie alimentate cu fracțiuni al căror punct de congelare să fie atît de mic încît ele să rămînă lichide (de obicei −15°C, iarna, și +5°C, vara). La instalațiile industriale cu abur sau cu gaze de combustie, punctul de congelare este cu totul secundar.

Pentru o pulverizare satisfăcătoare, combustibilii trebuie să aibă viscozitatea cuprinsă între 2 și 4°E, la temperatura de utilizare, ceea ce corespunde la viscozitatea de 6—10°E, la 50°C, pentru combustibilii ușori care se încălzesc de obicei la numai 60—70°C (locomotive, nave etc.), și de 30—80°E, la 50°C, pentru cei grei (cuptoare, cazane).

În ce privește combustibilii pentru injectoare de aer (mai ales la calorifere), viscozitatea lor trebuie să fie mai mică decît 2°E, la 50°C, pentru ca funcționarea automată să poată fi asigurată.

γ) **Compoziția și stabilitatea chimică**. Spre a evita formarea atît de depozite asfaltoase în rezervorul de depozit, cît și de depuneri carboidice la orificiile injectoarelor, este necesar să se limiteze conținutul în asfaltene și în hidrocarburi, care au tendința de a forma carboide. În acest scop se limitează conținutul în asfalt tare (0,2—0,4% la distilate, 1—2% la combustibilii semifluizi, și 6—12% la cei grei) sau cifra de gudron (tabela 32, GOST 1626-44).

δ) **Volatilitatea**. Această proprietate este importantă în cazul combustibililor pentru injectoare cu aer. Ea nu este specificată în standarde în mod deosebit, deoarece, impunînd o limită relativ mică pentru viscozitate, se asigură și o volatilitate satisfăcătoare.

ε) **Inflamabilitatea**. Inflamabilitatea nu este limitată decît pentru a se înlătura pericolul unei aprinderi în timpul depozitării; temperatura de inflamare, de 60°C pentru combustibilii ușori și de 90°C pentru cei grei, este satisfăcătoare.

ζ) **Comportarea la ardere**. Hidrocarburile grele se aprind ușor, dar ard lent, fapt explicabil prin mărimea moleculei. Arderea lentă face posibilă mărirea moleculei, care duce la formarea de carboide și de asfaltene, ce se pot așeza

Tabela 32. Specificaţii limitative pen

Specificaţii calitative	Combustibili uşori				
	Volatilitate mare			Volatilitate mică	
Standardul	STAS 722-49	STAS 54-49	STAS 54-49	STAS 2357-51	GOST 1501-42
Marca	combustibil special parafinos	combustibil pentru calorifere tip A	combustibil pentru calorifere tip B	combustibil industrial	păcură combustibil 10
Puritatea					
Impurităţi mecanice, în %, maximum		1,0	1,0		
Apă, în %, maximum	0,5	0,5	0,5	0,5	2,0
Cenuşă, în %, maximum	0,04	0,1	0,1	0,2	0,3
Sediment (STAS 116-49), în %, maximum	0,25	0,25	0,25	0,5	
Fluiditatea					
Punct de congelare, în °C, maximum	+10	—15	—15	0	+5
Viscozitate la 20°C, în °E, maximum	3,5	3,2	3,2		
Viscozitate la 50°C, în °E, maximum	min. 1,4	1,5—1,9	1,5—1,9	6,0	
Viscozitate la 75°C, în °E, maximum					3,6
Compoziţia şi stabilitatea chimică					
Cifra de gudron (STAS 64-49), în %, maximum					
Asfalt tare, în %, maximum	0,4	0,4	2,0		
Volatilitatea					
Distilă pînă la 360°C, în %, minimum					
Inflamabilitatea					
Punct de inflamare (STAS 32-49) (M.P.), în °C, minimum	60	60	60	60	
Punct de inflamare Brenken, în °C					65
Comportarea la ardere					
Cocs Conradson (STAS 28-49), în %, maximum				10	
Agresivitatea					
Aciditate minerală	0	0	0	0	
Conţinut în sulf, în %					4

tru combustibili de focare

Combustibili semifluizi				Combustibili grei		
STAS 51-49	GOST 1626-44	GOST 1501-42	STAS 51-49	STAS 59-49	GOST 1501-42	GOST 1501-42
păcură parafinoasă necracată tip A	combustibil pentru nave 20	păcură combustibil 20	păcură parafinoasă necracată tip B	păcură de cracare	păcură combustibil 40	păcură combustibil 80
1,0	0,5		1,0			
	1,0	2,0		1,0	2,0	2,0
0,2	0,15	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3
				1,0		
+42	—5	+5	+42	+25	+10	+25
16			25	30		
	6,0	6,0			10,0	16,5
	60					
1,0			1,0	12		
25						
90			90	90—190		
	90	80			100	110
0			0	0		
0,5	0,8	4	0,5	0,5	4	4

pe capul injectorului, împiedicînd pulverizarea. Acest proces de asfaltizare se produce mai ales pe seama hidrocarburilor aromatice şi a nesaturatelor ciclice, care, înainte de a se oxida, reacţionează în acest mod.

Este indicat să se evite prezenţa acestor hidrocarburi în combustibilii de focare. Determinarea lor se face prin proba de ardere după Conradson (STAS 28-49). Cantitatea de cocs formată la ardere nu trebuie să depăşească 1,5% la combustibilii uşori, 10% la cei semifluizi, şi 12%, respectiv 15%, la cei grei.

η) **Agresivitatea.** Combustibilii de focare nu trebuie să conţină substanţe cu caracter acid la rece (acizi minerali, gudron acid, acizi naftenici în cantitate mare), care ar produce coroziune.

Sulful şi compuşii lui nu sînt vătămători. Vechea părere, după care gazele sulfuroase formate prin arderea combustibililor cu sulf ar provoca coroziuni la părţile metalice ale cazanelor, ale cuptoarelor, ale coşurilor etc., s-a dovedit neîntemeiată. Aceste gaze, ca şi vaporii de apă, ies în atmosferă cu o temperatură la care nu se pot produce acizii vătămători ai sulfului.

CONSTITUENŢII ŞI PREPARAREA COMBUSTIBILILOR LICHIZI

COMBUSTIBILII LICHIZI NATURALI

MATERIA PRIMĂ. ROCILE BITUMINOASE. ŢIŢEIUL.

Cea mai mare parte din combustibilii lichizi este produsă prin prelucrarea ţiţeiului; sintezele combustibililor prin hidrogenarea cărbunelui, procedee care s-au dezvoltat şi s-au răspîndit mult în ultimele două decenii, nu produc decît o mică parte din cantitatea combustibililor consumaţi pe glob. Industria de prelucrare a ţiţeiului produce peste 9/10 din această cantitate; ea foloseşte, ca materie primă, numeroase bitumine naturale.

În R.P.R., aceste roci, care se extrag prin sonde sau din mine, poartă denumiri foarte variate: ţiţei, petrol, petrol brut, păcură, ceară de pămînt, asfalt, gaz natural, gaze de sondă. Nu s-a stabilit încă o nomenclatură precisă în limba romînă; în vorbirea curentă a tehnicienilor s-a adoptat termenul generic de „petrol" pentru „substanţele organice fosile în stare gazoasă, lichidă sau solidă, constituite mai ales din hidrocarburi şi însoţite aproape totdeauna de substanţe organice care conţin oxigen, azot şi sulf" (definiţia lui C. Engler).

După aspectul exterior, bituminele se clasifică în:

— *bitumine pure*: gaze naturale, ţiţei (gaz de sondă + ţiţei propriu-zis + + ceară de sondă), ozocherită şi asfalt natural;

— *bitumine amestecate cu roci străine*: şisturi, calcare şi nisipuri bituminoase, cum şi ligniţi sau huile bituminoase.

Această clasificare deosebeşte substanţe care, din punctul de vedere al constituţiei chimice, sînt amestecuri de aceiaşi componenţi, dar în proporţii diferite; de exemplu, unele gaze naturale şi gazele de sondă, sau ozocherita şi ceara de petrol etc. Nomenclatura tehnică a bituminelor este în prezent încă foarte echivocă: aceeaşi denumire are adeseori semnificaţii diferite şi chiar contrare.

Din punctul de vedere al prelucrării lor, bituminele se clasifică astăzi după un criteriu mixt, care cuprinde atît noţiunea „provenienţă" (mod de exploatare), cît şi noţiunea „scop" (mod de utilizare).

Clasa A. Gazul natural, sau, cum se numeşte în mod curent, „gazul metan", este un produs al exploatării zăcămintelor seci, lipsite de hidrocarburi lichide, produs constituit aproape numai din metan, etan şi propan.

Clasa B. Ţiţeiul brut este un complex de hidrocarburi gazoase, lichide şi solide şi de derivaţi ai acestora, care se obţin concomitent la exploatarea

prin sonde; cele trei stări: gazele, ţiţeiul propriu-zis şi ceara de petrol (componenţi solizi) se separă în cursul exploatării sau al depozitării.

Clasa C. Asfaltul natural este considerat de geologi ca un reziduu puternic oxidat al unor ţiţeiuri, care în contact cu atmosfera au pierdut fracţiunile volatile şi s-au transformat într-o pastă neagră, compusă mai ales din hidrocarburi complexe cu greutate moleculară mare şi din răşini şi alte substanţe oxigenate. Acest produs natural impregnează diverse roci minerale poroase; el a primit diferite denumiri, după locul exploatării sau după natura acestor roci. Din punct de vedere chimic, asfaltul natural, indiferent de locul şi de modul de exploatare, poate fi considerat ca un reziduu de ţiţeiuri asfaltoase mai puţin sau mai mult oxidat.

Clasa D. Ceara de pămînt (ozocherita) este un amestec de hidrocarburi mixte cu caracter preponderent parafinos, foarte asemănătoare cu ceara de petrol (care se separă la rece din ţiţeiul brut). Geologii consideră ceara de pămînt ca un rest fosil al unor ţiţeiuri parafinoase din care au migrat componenţii gazoşi şi lichizi, şi care s-a fosilizat sub acţiunea metamorfică a rocilor vecine. Constitutiv, ceara de pămînt poate fi considerată ca o ceară de petrol.

Afară de aceste bitumine comune, se găsesc adeseori unele bitumine particulare, care trebuie considerate ca excepţii; din cauze de ordin tectonic şi prin schimbări de regim de presiune s-au produs separaţii între fracţiunile ţiţeiului primitiv, urmate de migraţii şi de filtrări, creîndu-se astfel zăcăminte secundare de fracţiuni izolate. Astfel sînt unele zăcăminte care produc numai gaze de sondă, adică numai componenţii gazoşi din ţiţei ($C_1 \ldots C_6$) sau numai fracţiuni uşoare, transparente, asemănătoare cu benzina sau cu petrolul, sau numai fracţiuni grele.

Din cele expuse se deduce că numeroasele denumiri date bituminelor nu corespund totdeauna unor diferenţe substanţiale; ele sînt, în general, în legătură cu modul de exploatare sau cu nomenclatura locală. Din punctul de vedere „substanţă", ele pot fi studiate concomitent.

a) Compoziţia ţiţeiului

Determinarea compoziţiei ţiţeiurilor este o problemă de chimie analitică nerezolvată pînă azi. Pentru fracţiunile grele (uleiuri, păcură) nu există metode propriu-zise de analiză chimică; de aceea, în literatura ştiinţifică se găsesc date care se referă mai mult la fracţiunile uşoare care distilă sub 300°C.

Cercetările curente asupra compoziţiei se rezumă la:

a) izolarea şi identificarea unora dintre hidrocarburile pînă la C_{10} şi a compuşilor funcţionali corespunzători;

b) separarea hidrocarburilor pure prin distilări în limite înguste, în scopul de a le studia proprietăţile şi posibilităţile de utilizare;

c) separarea în grupuri a hidrocarburilor uşoare sau grele, prin extracţie selectivă, cristalizare sau cu reactivi chimici; aceste grupuri corespund, în general, claselor de hidrocarburi: aromatice, naftene, parafine, izoparafine. Separarea se face de obicei la fracţiuni înguste, pentru ca grupurile să conţină cît mai puţini compuşi din fiecare clasă.

Prin această procedură analitică s-au putut face constatări cu totul contrare vechilor ipoteze privitoare la constituţia ţiţeiurilor; printre altele, s-a putut demonstra lipsa de temei a vechii clasificări, stabilindu-se că proporţia în care se găsesc clasele de hidrocarburi în diferitele fracţiuni ale aceluiaşi ţiţei este

foarte variabilă. Astfel, un țiței considerat parafinos după punctul de congelare al păcurii sale poate fi preponderent aromatic în benzine și în petrol. De asemenea, s-a demonstrat că uleiuri considerate naftenice după caracteristicele lor fizice sînt, în realitate, amestecuri de hidrocarburi mixte (parafine sau izoparafine grefate pe cicluri naftenice sau aromatice) etc.

Lucrările din ultimele două decenii constituie un material bogat și precis cu privire la compoziția gazelor de sondă și a benzinelor; însă, pentru fracțiunile de petrol (200—300°C), materialul este mai puțin abundent, deoarece metodele de analiză existente sînt deficiente în cazul amestecurilor cu mulți componenți. Pentru fracțiunile mai grele, motorină și uleiuri, distilarea fracționată nu mai poate fi folosită ca mijloc de fracționare precisă; de aceea, analiza lor se face prin distilare moleculară, prin extracție selectivă și prin determinarea proprietăților fizice, în special optice, la fracțiunile rezultate.

Țițeiul de curînd extras din zăcămînt este de obicei impur; el conține o cantitate de apă și de substanțe minerale în suspensie. Separarea acestora se face, în general, înainte de prelucrarea țițeiului, astfel încît el să conțină cel mult 0,5% substanțe străine. Făcînd abstracție de acest conținut mic de substanțe străine nemiscibile, țițeiul trebuie considerat ca un amestec omogen de hidrocarburi lichide, în care sînt dizolvate hidrocarburi ușoare (în stare gazoasă la temperatura camerei) și hidrocarburi solide; unele dintre substanțele solide nu formează soluții perfecte, ci se află în țiței în stare coloidă. El mai conține, uneori în proporție neînsemnată, și săruri minerale ale unor substanțe organice, acide. În general, țițeiul este un amestec de hidrocarburi și compuși organici formați din cinci elemente principale: carbon, hidrogen, oxigen, sulf și azot (tabela 33).

Tabela 33. Analizele elementare ale unor țițeiuri (exclusiv gazele de sondă)

Proveniența	Carbon, în %	Hidrogen, în %	Oxigen, în %	Sulf, în %	Azot, în %	Observații
Moreni	86,20	13,20	0,32	0,16	0,12	parafinos
Moreni	86,70	12,20	0,62	0,26	0,22	asfaltos
Grosnîi	86,41	13,00	0,40	0,12	0,07	—
Baku	85,30	11,60	3,10	—	—	—
California	85,00	12,70	—	0,60	1,70	—
Ohio	85,00	13,80	—	0,60	0,60	—
Pensilvania	86,06	13,89	—	0,05	—	—

Compușii cuprinși în țiței fac parte din următoarele grupe de substanțe: hidrocarburi, compuși cu oxigen, compuși cu sulf (și cu sulf și oxigen), compuși cu azot (și cu azot și oxigen), substanțe minerale etc.

Datele referitoare la compoziția țițeiului sînt incomplete; numai unele dintre fracțiuni și, în special, cele ușoare (gaze, benzine și petrol) au putut fi separate în componenți și au fost analizate. Din fracțiunile grele (motorine, uleiuri, asfalt etc.) nu s-au putut separa decît clase de compuși sau de compuși individuali, care se găsesc în proporție relativ mai mare în amestec.

Scanned with OKEN Scanner

α) **Hidrocarburi din ţiţei.** În ţiţei sînt prezente numeroase clase de hidrocarburi, atît din cele simple, cît mai ales din cele mixte. S-au separat şi s-au identificat hidrocarburi din următoarele clase:

— aciclice saturate (parafine şi izoparafine);
— ciclice saturate (cicloparafine, mono-şi policiclice);
— ciclice nesaturate nebenzenice (cicloolefine şi ciclodiene, terpeni);
— aromatice (monociclice şi policiclice).

De asemenea, s-a putut stabili şi prezenţa unor hidrocarburi mixte parafino-cicloparafinice şi parafino-aromatice, care au un rol preponderent în compoziţia fracţiunilor de lubrifianţi.

În ce priveşte prezenţa hidrocarburilor aciclice nesaturate (olefine şi acetilene), cercetătorii nu sînt de acord. Deşi în fracţiunile multor ţiţeiuri s-a constatat existenţa olefinelor, care au putut fi separate şi dozate (tabelele 39 şi 42), nu s-a putut demonstra că aceste hidrocarburi existau în ţiţei sau că au fost produse prin descompuneri termice în timpul operaţiilor de fracţionare.

Gaze de sondă şi gazolină. Spre deosebire de gazele naturale din zăcămintele izolate şi lipsite de hidrocarburi lichide (gaze cu o compoziţie uniformă, practic neinfluenţată de condiţiile de exploatare), gazele de sondă au, dimpotrivă, o compoziţie care depinde direct de aceste condiţii. Gazele de sondă sînt considerate ca făcînd parte din ţiţei, de care se separă în timpul exploatării, fie în zăcămînt, fie la gura sondei, în separatoare special amenajate; presiunea şi temperatura la care se face separarea determină compoziţia fazei gazoase (gazele de sondă), în raport cu aceea a fazei lichide (ţiţeiul degazificat). Gazele produse de sondele exploatate cu pompa vor fi mai bogate în hidrocarburi condensabile (C_4...C_7), decît gazele de sonde exploatate prin erupţie sub presiune înaltă (30—35 at). În tabela 34 sînt prezentate comparativ analizele a două gaze de sonde exploatate în regimuri diferite de presiune.

Tabela 34. Analiza unor gaze de la Ţintea-Prahova

Componenţi	Sonda cu presiune înaltă (la 32 at)		Sonda cu presiune joasă (la 1,5 at)	
	% vol.	g/m³	% vol.	g/m³
Bioxid de carbon	0,75	14,65	0,60	11,79
Metan	86,09	606,26	50,18	358,79
Etan	8,03	107,68	20,14	270,08
Propan	3,28	64,48	16,51	324,59
i-Butan	0,48	12,44	2,42	62,73
n-Butan	0,77	19,96	6,04	156,56
Pentani	0,33	10,59	2,39	76,67
Hexani + omologi	0,27	10,38	1,72	66,12
Total:	100,00	864,44	100,00	1 327,33
Conţinut în gazolină		20,97		142,79
Densitate (aer = 1)	0,654		1,020	

Scanned with OKEN Scanner

Din această tabelă rezultă că gazele din sondele cu presiune joasă au un conținut în hidrocarburi lichide la temperatura obișnuită (25°C) care reprezintă 4,11% din compoziția volumetrică a gazului, sau 143 g/m³ gaz. Acești componenți (pentan+omologi), împreună cu o parte din butan, se separă din gaz (fie prin compresie și răcire sau prin adsorbție, fie prin dizolvare în medii lichide), pentru a forma gazolina. În tehnica rafinăriilor se cunosc două categorii de gazolină: cea nestabilizată, care conține urme de hidrocarburi gazoase (C_2+C_3) și prin aceasta determină o volatilitate exagerată și neuniformă a benzinelor cu care este amestecată, și cea stabilizată, din care, prin distilare sub presiune („stabilizare"), sînt înlăturați atît acești doi componenți, cît și o bună parte din butan.

Caracteristicile unor astfel de gazoline sînt date în tabela 35, iar compoziția lor, în tabela 36.

Tabela 35. Caracteristicile unor gazoline

Caracteristici	Gazolina nestabilizată Gura Ocniței	Gazolina nestabilizată Țintea	Gazolina stabilizată
Densitate la 15°C	0,657	0,616	0,673
Tensiune Reid, în kgf/cm² (STAS)	1,81	2,12	1,31
Distilare (STAS):			
punct inițial, în °C	sub 25	sub 20	31
pînă la 100°C, distilă, în %	81	80	76
punct final, în °C	147	144	148
volum recuperat, în %	90,5	85	97,5

Tabela 36. Compoziția gazolinelor

Componenți	Gazolina nestabilizată Gura Ocniței		Gazolina nestabilizată Țintea		Gazolina stabilizată	
	% vol.	% greut.	% vol.	% greut.	% vol.	% greut.
Etan	—	—	0,63	0,46	—	—
Propan	1,22	0,96	1,77	1,48	—	—
i-Butan	1,98	1,64	19,29	17,60	—	—
n-Butan	23,08	20,42	33,11	31,23	23,41	20,22
i-Pentan	9,92	9,44	11,55	11,72	16,76	15,57
n-Pentan	19,31	18,58	10,43	10,70	16,93	15,91
Hexani+omologi	44,49	48,96	23,22	26,81	42,90	48,30
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Scanned with OKEN Scanner

Din gazolina nestabilizată, prin operaţia de stabilizare, se fabrică şi „gaze lichide", un amestec de propan şi butan, cum şi un concentrat de izopentan, folosit la fabricarea benzinelor de avion.

Gazele de sondă sînt constituite mai ales din hidrocarburi aciclice saturate; afară de componenţii gazoşi, se găsesc toţi omologii pentanului (metilbutan, tetrametil-metan), cum şi unii dintre aceia ai hexanului şi ai heptanului; sînt prezente şi alte clase de hidrocarburi. Gazele de sondă, şi deci gazolina, nu conţin însă hidrocarburi aciclice nesaturate. În unele gaze (Canada) s-a constatat, însă, prezenţa cicloparafinelor gazoase (ciclopropan şi ciclobutan), cum şi a ciclopentanului. În gazele din R.P.R. nu s-a putut stabili pînă în prezent prezenţa cicloparafinelor inferioare (C_3...C_5).

În ce priveşte compoziţia fracţiunii reziduale (hexan + omologi), s-a constatat că ea depinde de natura ţiţeiului din care s-au extras gazele; astfel, s-au identificat benzenul, toluenul şi *m*-xilenul în gazele care provin dintr-un ţiţei uşor asfaltos din America, în timp ce ţiţeiurile preponderent parafinoase (cele din S.U.A., cele de la Bucşani — R.P.R.) dau gaze compuse exclusiv din parafine.

Benzine. Benzinele sînt fracţiunile care, la distilarea fracţionată (STAS 36-49) au un punct final de distilare inferioară temperaturii de 200°C. Hidrocarburile pe care le conţin sînt, în marea majoritate a cazurilor, parafinice, cicloparafinice şi benzenice. În cazuri rare s-au identificat şi cicloolefine, cum şi olefine.

Proporţia în care acestea sînt prezente este foarte diferită şi este caracteristică pentru tipul de ţiţei din care au fost extrase. Această proporţie determină variaţia proprietăţilor medii aparente: greutatea specifică, indicele de refracţie, punctul de anilină, cifra octanică etc.

Prin metoda punctului de anilină se poate determina cu suficientă precizie proporţia claselor de hidrocarburi; în literatura ştiinţifică sînt publicate numeroase lucrări în acest domeniu.

Prin metodele de laborator (distilare fracţionată şi anazeotropă, cristalizare, dizolvare selectivă, adsorbţie pe silicagel) s-au separat şi s-au identificat cei mai mulţi dintre compuşii chimici care compun benzinele; cei care nu au putut fi separaţi au fost recunoscuţi şi dozaţi prin metode fizice.

Benzinele din ţiţeiurile romîneşti sînt puţin cunoscute în această privinţă, deoarece nu s-au publicat decît date sporadice şi neconcludente. Din lucrări vechi (Poni, Edeleanu, Gane) şi din altele mai recente asupra ţiţeiurilor de Bucşani şi Ochiuri se ştie, însă, că benzinele romîneşti, chiar şi cele din ţiţeiuri parafinoase, au un conţinut în hidrocarburi aromatice care depăşeşte 13% în greutate. Conţinutul în benzină uşoară este mai mic decît în fracţiunile 150—200°C. Ca şi benzinele sovietice, cele romîneşti au un conţinut mare în hidrocarburi naftenice (tabela 37).

În benzinele romîneşti, în special în cele uşoare, s-au dozat individual hidrocarburile aromatice; dintre ele, toluenul predomină în fracţiunea extrasă din benzină uşoară. În extractul aromatic din benzina uşoară a unui ţiţei parafinos de Moreni, hidrocarburile aromatice sînt repartizate aproximativ astfel: 25% benzen, 40% toluen şi 35% xileni şi omologi superiori (după Edeleanu).

Caracteristic pentru ţiţeiurile romîneşti este faptul că, de obicei, cele numite „parafinoase", considerate astfel după punctul de congelare la păcuri şi la motorine şi după conţinutul în parafină cristalizabilă, au în benzine un conţinut în hidrocarburi aromatice mai mare decît cel al ţiţeiurilor asfaltoase.

Din gazolina nestabilizată, prin operaţia de stabilizare, se fabrică şi „gaze lichide", un amestec de propan şi butan, cum şi un concentrat de izopentan, folosit la fabricarea benzinelor de avion.

Gazele de sondă sînt constituite mai ales din hidrocarburi aciclice saturate; afară de componenţii gazoşi, se găsesc toţi omologii pentanului (metilbutan, tetrametil-metan), cum şi unii dintre aceia ai hexanului şi ai heptanului; sînt prezente şi alte clase de hidrocarburi. Gazele de sondă, şi deci gazolina, nu conţin însă hidrocarburi aciclice nesaturate. În unele gaze (Canada) s-a constatat, însă, prezenţa cicloparafinelor gazoase (ciclopropan şi ciclobutan), cum şi a ciclopentanului. În gazele din R.P.R. nu s-a putut stabili pînă în prezent prezenţa cicloparafinelor inferioare (C_3...C_5).

În ce priveşte compoziţia fracţiunii reziduale (hexan + omologi), s-a constatat că ea depinde de natura ţiţeiului din care s-au extras gazele; astfel, s-au identificat benzenul, toluenul şi *m*-xilenul în gazele care provin dintr-un ţiţei uşor asfaltos din America, în timp ce ţiţeiurile preponderent parafinoase (cele din S.U.A., cele de la Bucşani — R.P.R.) dau gaze compuse exclusiv din parafine.

Benzine. Benzinele sînt fracţiunile care, la distilarea fracţionată (STAS 36-49) au un punct final de distilare inferioară temperaturii de 200°C. Hidrocarburile pe care le conţin sînt, în marea majoritate a cazurilor, parafinice, cicloparafinice şi benzenice. În cazuri rare s-au identificat şi cicloolefine, cum şi olefine.

Proporţia în care acestea sînt prezente este foarte diferită şi este caracteristică pentru tipul de ţiţei din care au fost extrase. Această proporţie determină variaţia proprietăţilor medii aparente: greutatea specifică, indicele de refracţie, punctul de anilină, cifra octanică etc.

Prin metoda punctului de anilină se poate determina cu suficientă precizie proporţia claselor de hidrocarburi; în literatura ştiinţifică sînt publicate numeroase lucrări în acest domeniu.

Prin metodele de laborator (distilare fracţionată şi anazeotropă, cristalizare, dizolvare selectivă, adsorbţie pe silicagel) s-au separat şi s-au identificat cei mai mulţi dintre compuşii chimici care compun benzinele; cei care nu au putut fi separaţi au fost recunoscuţi şi dozaţi prin metode fizice.

Benzinele din ţiţeiurile romîneşti sînt puţin cunoscute în această privinţă, deoarece nu s-au publicat decît date sporadice şi neconcludente. Din lucrări vechi (Poni, Edeleanu, Gane) şi din altele mai recente asupra ţiţeiurilor de Bucşani şi Ochiuri se ştie, însă, că benzinele romîneşti, chiar şi cele din ţiţeiuri parafinoase, au un conţinut în hidrocarburi aromatice care depăşeşte 13% în greutate. Conţinutul în benzină uşoară este mai mic decît în fracţiunile 150—200°C. Ca şi benzinele sovietice, cele romîneşti au un conţinut mare în hidrocarburi naftenice (tabela 37).

În benzinele romîneşti, în special în cele uşoare, s-au dozat individual hidrocarburile aromatice; dintre ele, toluenul predomină în fracţiunea extrasă din benzină uşoară. În extractul aromatic din benzina uşoară a unui ţiţei parafinos de Moreni, hidrocarburile aromatice sînt repartizate aproximativ astfel: 25% benzen, 40% toluen şi 35% xileni şi omologi superiori (după Edeleanu).

Caracteristic pentru ţiţeiurile romîneşti este faptul că, de obicei, cele numite „parafinoase", considerate astfel după punctul de congelare la păcuri şi la motorine şi după conţinutul în parafină cristalizabilă, au în benzine un conţinut în hidrocarburi aromatice mai mare decît cel al ţiţeiurilor asfaltoase.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 37. Compoziția benzinei unor țițeiuri din R.P.R.

Proveniența țițeiului	Calitatea țițeiului	Fracțiunea sub 145°C			Fracțiunea 145—200°C		
		Hidrocarburi aromatice, în %	Hidrocarburi naftenice, în %	Hidrocarburi parafinice, în %	Hidrocarburi aromatice, în %	Hidrocarburi naftenice, în %	Hidrocarburi parafinice, în %
Gura Ocniței . .	neparafinos uleios-octanic	14,8	42,1	43,1	19,0	24,4	56,6
Gura Ocniței . .	neparafinos uleios-neoctanic	11,7	42,1	46,2	19,8	19,7	60,5
Răsvad	semiparafinos	13,3	38,9	47,8	18,6	7,7	73,7
Gura Ocniței . .	parafinos	14,6	36,1	49,3	17,4	4,8	77,8

Această constatare reiese din analizele amănunțite care au fost făcute de acad. C. D. Nenițescu și de colaboratorii săi asupra benzinelor ușoare (50—150°C), dintr-un țiței foarte asfaltos (Ochiuri-Merișor) și dintr-unul parafinos (Bucșani); rezultatele sînt date în tabela 38.

Tabela 38. Compoziția unor benzine ușoare din țițeiuri romînești
(după acad. C. D. Nenițescu și A. Constantinescu)

Compoziția	Ochiuri-Merișor		Bucșani	
	% greut.	total	% greut.	total
Parafine normale				
Hexan	5,4		5,3	
Heptan	4,8		8,3	
Octan	3,2		7,5	
Nonan	1,2	14,6	5,5	26,6
Izoparafine				
Hexan	5,4		5,1	
Heptan	6,9		7,7	
Octan	6,4		9,1	
Nonan	5,2	23,9	8,4	30,3

Tabela 38 (continuare)

Compoziția	Ochiuri-Merișor		Bucșani	
	% greut.	total	% greut.	total
Cicloparafine				
Ciclopentan	0,4		0,1	
Metil-ciclopentan	3,7		2,0	
Ciclohexan	3,5		2,7	
Dimetil-ciclopentan	6,0		2,7	
Metil-ciclohexan	9,3		7,3	
Izomeri 104—113°C	3,6		1,2	
Dimetil-ciclohexan	11,0		5,7	
Izomeri 126-150°C	16,1	53,6	8,4	30,1
Aromatice				
Benzen	1,7		2,9	
Toluen	2,1		3,6	
Xileni și etil-benzen	4,1	7,9	6,5	13,0

Benzinele din țițeiurile sovietice au fost studiate amănunțit. Încă din secolul trecut Markovnikov și Asan au separat și au identificat numeroase parafine și izoparafine (C_5...C_8) și cicloparafine, dovedind că, în țițeiurile caucaziene, acestea din urmă sînt în proporție covîrșitoare față de hidrocarburile aciclice și aromatice. În tabela 39 sînt date compozițiile caracteristice ale unor benzine din U. R. S. S.

Tabela 39. Compoziția benzinei unor țițeiuri din U.R.S.S. [1]

Proveniența țițeiului	Calitatea țițeiului	Hidrocarburi în fracțiunea sub 200°C			
		aromatice, în %	naftenice, în %	parafinice, în %	nesaturate, în %
Surachani	parafinos	8,6	64,4	27,0	—
Balachani	ușor	6,4	68,6	25,0	—
Bibi-Eibat	ușor	8,0	63,0	29,0	—
Binagadi		12,5	64,4	23,1	—
Grosnîi	parafinos	8,0	29,0	63,0	—
Koșaghil-Emba	semiparafinos	6,3	66,7	22,6	4,4
Kuduk-Emba		3,5	44,5	51,2	0,8
Kusov-Ural	asfaltos	46,4	23,9	29,7	2,0

[1]) După A. Sachanen și R. Virobianz.

Unele benzine sovietice au fost analizate sistematic. Din datele din tabela 40 rezultă că în benzine predomină hidrocarburi parafinice inferioare normale; sînt prezente numeroase hidrocarburi cicloparafinice (C_5...C_9), mai ales dintre cele cu ciclurile pentanic şi hexanic, cum şi hidrocarburile aromatice monociclice principale: benzenul, toluenul, xilenii. În benzinele date ca exemplu (Baku, Grosnîi, Maikop) nu s-a constatat prezenţa olefinelor aciclice şi ciclice.

Tabela 40. Hidrocarburi conţinute în benzină uşoară (fracţiune sub 150°C)

Hidrocarburi	Baku, în %	Grosnîi, în %	Maikop, în părţi	Hidrocarburi	Baku, în %	Grosnîi, în %	Maikop, în părţi
i-Pentan	0,5	2,1	2,2	Octonaftene	15,5	6,8	6,9
n-Pentan	1,6	5,9	4,6	*n*-Octan	5,6	8,9	7,9
Ciclopentan	0,2	0,1	0,4	Xileni	2,1	3,2	6,5
i-Hexan	1,0	4,0	0,1	Nonanaftene	13,3	5,8	5,3
n-Hexan	3,0	7,6	8,6	*i*-Nonan	5,4	8,6	4,7
Metil-ciclohexan	2,6	2,4	5,4	*n*-Nonan	3,0	6,1	3,5
Ciclohexan	7,0	3,3	2,5				
Benzen	0,2	0,3	2,1	Hidrocarburi aromatice	3,3	5,0	13,6
i-Heptan	6,1	4,4	2,8	Hidrocarburi cicloparafinice (naftene)	57,9	28,5	34,5
n-Heptan	3,0	9,9	11,1	Hidrocarburi parafinice normale	16,2	38,4	36,5
Heptanaftene	19,3	10,1	13,3	Hidrocarburi izoparafinice	22,6	28,1	15,4
Toluen	1,0	1,5	4,7				
i-Octan	9,6	9,0	5,2				

Există ţiţeiuri ale căror benzine sînt deosebit de bogate în hidrocarburi benzenice; astfel sînt cele mai multe dintre ţiţeiurile indoneziene (Koetei-Borneo, Iava) şi unele din Ural, ca şi ţiţeiurile romînești de Berca şi Arbănaşi, ale căror benzine conţin 25—45% hidrocarburi benzenice.

Ţiţeiurile din America de Nord sînt în contrast faţă de ţiţeiurile bogate în hidrocarburi ciclice din Europa şi din Asia; cea mai mare parte din aceste ţiţeiuri sînt predominant parafinoase. În tabela 41 se arată compoziţia unei benzine (55—145°C) fabricate dintr-un ţiţei din America Centrală.

Heptanul normal (11,7%) şi octanul normal (13,0%) predomină; izoparafinele sînt, de asemenea, bine reprezentate; se găsesc patru din cinci izomeri ai hexanului, patru izomeri ai heptanului, nouă izomeri ai octanului. Dintre naftene se găsesc în proporţie mare ciclohexanul şi metil-ciclohexanul; proporţia dintre metil-ciclopentan şi ciclohexan este 1 : 2, astfel cum se găseşte şi în produsele reacţiei de izomerizare a ciclohexanului. S-a găsit, pe lîngă benzen, toluen şi xileni, şi izomerul acestora, etil-benzenul.

Benzina grea din acest ţiţei (145—180°C) cuprinde proporţii importante de *n*-nonan (15,5%) şi de *n*-decan (12,5%), cum şi doi dintre trimetil-benzeni.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 41. Compoziţia unei benzine (55—145°C) fabricate dintr-un ţiţei din America Centrală

Hidrocarburi			%	Punctul de fierbere, în °C/760 mm col. mercur
parafinice	naftenice	aromatice		
2,3-Dimetil-butan			0,5	56,0
2-Metil-pentan			1,2	60,4
3-Metil-pentan			2,3	63,3
n-Hexan			6,5	68,7
	Metil-ciclopentan		2,6	71,8
2,2-Dimetil-pentan			0,4	78,9
		Benzen	1,1	80,2
	Ciclohexan		4,0	80,8
	1,1-Dimetil-ciclopentan		1,5	87,5
2-Metil-hexan			3,2	89,7
	1,3-Dimetil-ciclopentan		2,6	90,7
	1,2-Dimetil-ciclopentan		2,6	91,8
3-Metil-hexan			2,6	92,0
n-Heptan			11,7	98,4
	Metil-ciclohexan		4,0	100,8
	Etil-ciclopentan		0,5	103,0
2,2,3,3-Tetra-metil-butan			0,5	106,8
2,5-Dimetil-hexan			0,4	109,2
2,4-Dimetil-hexan			0,4	109,9
		Toluen	4,0	110,5
2,2,3-Trimetil-pentan			0,4	110,8
	1,2,4-Trimetil-ciclopentan		1,3	113,0
3,4-Dimetil-hexan			0,6	116,5
2-Metil-heptan			2,0	117,2
3-Metil-heptan			1,6	117,6
4-Metil-heptan			1,6	118,0
	Cicloheptan		1,6	118,1
	m-Dimetil-ciclohexan		2,0	120,0
	p-Dimetil-ciclohexan		1,3	121,7
	1-Metil-2-etil-ciclopentan		0,9	124,0
n-Octan			13,0	125,4
2,2,5-Trimetil-hexan			2,2	126,0
	o-Dimetil-ciclohexan		0,7	128,0
	Propil-ciclopentan		1,3	131,3
	Etil-ciclohexan		1,3	131,9
2,4-Dimetil-heptan			0,7	133,5
2,5-Dimetil-heptan			0,9	135,9
		Etil-benzen	0,4	136,1
	Nonanaften (penta)		1,2	136,7
		p-Xilen	0,5	138,4
	1,3,5-Trimetil-ciclohexan		1,3	139,0
		m-Xilen	1,7	139,2
4-Metil-octan			1,7	141,6
2-Metil-octan			2,6	142,8
3-Metil-octan			2,6	143,4
	1,2,4-Trimetil-ciclohexan		1,3	144,0
		o-Xilen	1,7	144,4

Cu metodele noi de fracţionare şi de extracţie selectivă [14] se pot face cercetări amănunţite asupra compoziţiei benzinelor, pentru a stabili analiza individuală. Lucrări recent publicate[1]) arată procedeul general, cît şi metodele speciale de laborator, care se folosesc pentru separarea şi identificarea hidrocarburilor individuale.

Petrol. Petrolul este fracţiunea care distilă între 200 şi 300°C. El conţine un număr mare de hidrocarburi, cu puncte de fierbere foarte apropiate;

[1]) A. P. I. (Institutul American al Petrolului) Proiect 6, Oil and Gas J. 15 nov. 1954.

de aceea, metoda de izolare care trebuie folosită pentru a le putea separa este o combinaţie de distilări fracţionate, extracţii selective, cristalizări şi adsorbţie. Tehnica de laborator nu a reuşit însă pînă în prezent să execute o separare completă. De aceea, se foloseşte pentru analiză o metodă mai simplă şi mai expeditivă, şi anume analiza ciclurilor, prin care, cunoscînd anumite proprietăţi fizice (punctul de anilină, indicele de refracţie, greutatea moleculară), se poate determina proporţia gravimetrică în care se află structurile liniare, ciclice şi aromatice.

Cu această metodă s-au stabilit caracteristicile constitutive ale fracţiunii de petrol din numeroase ţiţeiuri. S-a constatat că proporţia în care se află aceste trei structuri de bază în petrol şi, mai ales, cele două opuse: structura aciclică parafinică şi structura ciclică nafteno-aromatică (care determină proprietăţi fizice diferite, mai ales la uleiurile grele şi la păcuri), variază în petrol într-o măsură mult mai mare decît la benzine; astfel, se observă conţinuturi de hidrocarburi aromatice mono- şi biciclice, care ating în mod curent 50% (petrol din ţiţei de Borneo).

Acad. C. D. Nenițescu şi colaboratorii săi, analizînd fracţiunile de petrol din unele ţiţeiuri din R.P.R., au constatat că fracţiunea îngustă 200—230°C a unui ţiţei neparafinos de Gura Ocniţei era compusă din 13,6% hidrocarburi parafinice liniare, 19,1% izoparafinice şi cicloparafinice şi 67,3% aromatice.

Dintr-o astfel de fracţiune s-au putut izola şi identifica următoarele hidrocarburi:

	% vol.
n-Dodecan	13,60
1,2,3,4-Tetrametil-benzen	1,06
5,6,7,8-Tetrahidronaftalină	0,27
1-Metil-5,6,7,8-Tetrahidronaftalină	0,65
Naftalină	0,46
1-Metil-naftalină	0,84
2-Metil-naftalină	1,80

Ţiţeiurile din U.R.S.S. prezintă, de asemenea, variaţii foarte mari în proporţia claselor de hidrocarburi de bază (tabela 42).

Tabela 42. Compoziţia petrolului unor ţiţeiuri din U.R.S.S. [1])

Proveniența ţiţeiului	Calitatea ţiţeiului	Hidrocarburi în fracţiunea 200—300°C			
		aromatice, în %	naftenice, în %	parafinice, în %	nesaturate, în %
Surachani	parafinos	17,0	41,0	42,0	—
Balachani	uşor	17,0	68,0	15,0	—
Bibi-Eibat	greu	24,0	48,0	28,0	—
Binagadi	greu	32,0	60,0	7,0	1,0
Grosnîi	parafinos	17,0	22,0	61,0	—
Kuduk-Emba	parafinos	7,9	57,4	29,5	5,2
Koşaghil-Emba	semiparafinos	7,6	60,8	21,2	10,4
Kusov-Ural	asfaltos	54,0	18,0	28,0	—

[1]) După A. Sacha en şi R. Virobianz.

Scanned with OKEN Scanner

Din compararea datelor (Kusov-asfaltos şi Balachani-parafinos) rezultă că proporţiile de hidrocarburi parafinice şi cicloparafinice nu variază în acelaşi sens cu proporţia de structuri de bază din păcuri, ceea ce duce la prezenţa unor ţiţeiuri cu un caracter predominant parafinos în păcuri, dar nafteno-aromatic în petrol (exemple, Buştenari, Zemeş).

Prezenţa hidrocarburilor nesaturate aciclice în petrol a fost semnalată în diferite lucrări privitoare la ţiţeiurile din regiunea Emba (U.R.S.S.), deşi numeroşi autori consideră că aceste hidrocarburi nu preexistau, ci s-au produs în timpul distilării ţiţeiului.

Motorină. Motorina este fracţiunea de ţiţei care distilă între 250 şi 380°C, astfel încît este un amestec de petrol şi de fracţiuni uşoare de ulei. Compoziţia acestui produs, incomplet definit şi limitat, nu este perfect cunoscută. Din motorina parafinoasă s-au izolat hidrocarburi parafinice normale C_{15}—C_{18} şi hidrocarburi nesaturate, cu formula brută $C_{17}H_{22}$, $C_{18}H_{34}$, a căror constituţie nu este însă bine stabilită.

Izolarea hidrocarburilor parafinice este relativ uşoară, deoarece, prin extracţie selectivă şi distilare în vid, se pot separa indivizii chimici, care, în acest caz, sînt mai ales hidrocarburi normale cuprinse între C_{15} şi C_{21}. În ce priveşte hidrocarburile ciclice, o imagine reală asupra constituţiei lor şi a proporţiei lor în motorină poate fi obţinută prin analiza ciclurilor. Cu acest procedeu de analiză, ca şi prin metoda corelaţiei, s-au făcut numeroase analize sumare ale unor ţiţeiuri sovietice şi americane.

Fracţiunea de motorină (300 — 400°C) a ţiţeiului din Sterlitamak (Ural) are următoarea compoziţie: 27% hidrocarburi parafinice, 4% nesaturate, 30% naftenice, 39% aromatice, iar fracţiunea 295—372°C a ţiţeiului din Naftalan (Baku) are compoziţia: 7% hidrocarburi aromatice şi 93% naftenice. Hidrocarburile naftenice sînt triciclice şi au o greutate moleculară medie de aproximativ 237.

Caracterul parafinos al motorinelor, constatat prin densitate scăzută, punct de congelare şi punct de anilină ridicat, se datoreşte prezenţei în mare proporţie a structurilor aciclice, mai ales neramificate. În tabela 43 sînt

Tabela 43. Compoziţia a două motorine diferite

Caracteristici	Motorina din ţiţei parafinos	Motorina din ţiţei asfaltos
Densitatea la 15°C	0,840	0,900
Distilarea fracţionată, în limitele de °C	240—375	240—375
Punctul de congelare, în °C	+2	—39
Punctul de anilină, în °C	80	54
Cifra cetanică	64	33
Compoziţia (analiza ciclurilor):		
— cicluri aromatice, în %	7	22
— cicluri saturate, în %	15	35
— catene parafinice, în %	78	43

arătate datele analitice a două motorine cu compoziţii mult diferite. S-a constatat că, în general, caracterul structural al motorinelor urmează mai în deaproape pe acela al păcurilor respective.

Uleiuri. În reziduurile de distilare (păcuri), alături de o cantitate uneori foarte mare (40 — 70%) de substanţe complexe (răşini, asfaltene, acizi asfaltogenici), se găsesc uleiurile, care sînt amestecuri de hidrocarburi, în special cu caracter mixt.

Stabilirea constituţiei uleiurilor este o problemă care nu poate fi tratată decît în particular; fiecare tip de ulei şi fiecare fracţiune prezintă aspecte noi pentru problemă şi aceasta explică controversele multiple pe care ea le-a ridicat. Lucrările mai vechi dau unele indicaţii generale.

Uleiurile parafinoase, din care se separă parafine solide, sînt amestecuri de hidrocarburi C_nH_{2n+2}, în general parafine normale, şi de hidrocarburi ciclice şi nesaturate. Dintre acestea, Mabery a identificat unele naftene cu formula generală C_nH_{2n} şi o serie de $C_{16}H_{28}\cdots C_{25}H_{46}$. Acelaşi autor a arătat că uleiul alb („ulei de parafină") este un amestec de hidrocarburi mixte, formate din catene parafinice lungi, legate de cicluri naftenice.

Sachanen şi Virobianz au stabilit că fracţiunile de ulei care au fost obţinute din diverse ţiţeiuri, prin distilare în vid (temperaturi recalculate 450—500° C la 760 mm col. mercur), aveau un conţinut de hidrocarburi aromatice care varia între 10 şi 40 %. Naftenele din aceste fracţiuni erau cu trei şi patru cicluri condensate.

În lucrări recente, A. Velikovski dă rezultatele analitice amănunţite, obţinute, prin metoda corelaţiei, din cercetarea fracţiunilor de ulei din diverse ţiţeiuri sovietice. Din tabela 44 rezultă că proporţia de hidrocarburi parafinice este foarte mică şi că sînt unele uleiuri care nici nu conţin parafine.

Tabela 44. Compoziţia fracţiunilor de ulei din unele ţiţeiuri din U.R.S.S.
(Distilare în vid; limitele de distilare, recalculate)

Proveniența țițeiului	Calitatea țițeiului	Hidrocarburi în fracțiunea 350—400°C				Hidrocarburi în fracțiunea 500—550°C			
		aromatice, în %	naftenice, în %	parafinice, în %	nesaturate, în %	aromatice, în %	naftenice, în %	parafinice, în %	nesaturate, în %
Surachani . .	parafinos	16	63	21	—	10	78	12	—
Balachani . .	ușor	22	76	—	—	22	76	—	—
Balachani . .	greu	peste 40	—	—	—	peste 40	—	—	—
Bibi-Eibat[1]) .	ușor	27	72	—	—	26	73	—	—
Grosnîi . . .	parafinos	14	52	34	—	14	71	15	—
Koșaghil-Emba .	semiparafinos	11	82	2	5	14	64	11	11
Kusov-Ural [2])	asfaltos	70	19	11	—	72	24	4	—

[1]) Fracţiunea uşoară distilă între 300 şi 400°C.
[2]) Fracţiuni distilate între 347 şi 397°C şi, respectiv, între 497 şi 517°C.

Scanned with OKEN Scanner

S-a cercetat compoziţia uleiului preparat dintr-un ţiţei din America de Nord şi, prin extracţie, cristalizare şi adsorbţie, s-a separat uleiul distilat în vid avansat, în patru porţiuni:

Asfalt	8%
Parafină	35%
Ulei aromatic	22%
Ulei parafino-naftenic	35%,

care au fost analizate amănunţit (metoda ciclurilor), constatîndu-se că cea mai mare parte dintre constituenţi erau hidrocarburi mixte: catene parafinice ataşate în cicluri aromatice sau naftenice. Rezultatele obţinute sînt date în tabela 45.

Tabela 45. Compoziţia unui ulei din ţiţei intermediar din America de Nord

Fracţiunea	Structura moleculară	Proporţia procentuală
Ulei parafino-naftenic	1 ciclu naftenic + catene parafinice	5,3
	2 cicluri naftenice + catene parafinice	11,7
	3 cicluri naftenice + catene parafinice	11,2
	1 ciclu naftenic + 1 ciclu aromatic + catene parafinice	2,8
	2 cicluri naftenice + 1 ciclu aromatic + catene parafinice	
Ulei aromatic (extract)	2 cicluri naftenice + catene parafinice	1,1
	3 cicluri naftenice + catene parafinice	
	2 cicluri naftenice + 1 ciclu aromatic + catene parafinice	5,5
	3 cicluri naftenice + 1 ciclu aromatic + catene parafinice	
	2 cicluri naftenice+2 cicluri aromatice + catene parafinice	8,1
	1 ciclu naftenic + 3 cicluri aromatice + catene parafinice	6,6
Parafină	1, 2 sau 3 cicluri naftenice + catene parafinice	35,0
	Parafine şi izoparafine	
Asfalt	Probabil, hidrocarburi aromatice policiclice sărace în hidrogen şi în ceilalţi compuşi (diferiţi de hidrocarburi), care se găsesc în uleiul iniţial	8,0

Printre hidrocarburile cuprinse în păcuri sînt unele care, la temperatura atmosferică, sînt solide sau semisolide, ceea ce face să nu poată fi folosite la fabricarea uleiurilor de uns; de aceea, ele sînt separate prin extracţii selective sau prin cristalizări la rece. Ele au structură parafinică predominantă şi se separă în mai multe fracţiuni, după cum cere utilizarea lor:

Vaselină. Acest produs, numit şi *petrolatum*, este fracţiunea onctuoasă, filantă, aparent amorfă, cu punctul de topire cuprins, de obicei, între 35 şi 40° C. Se obţine prin răcirea uleiurilor grele (distilate sau uleiuri reziduale)

şi, în special, la deparafinarea prin centrifugare a acestor uleiuri. Un produs similar se obţine şi prin rafinarea destructivă, cu oleum, a păcurilor parafinoase.

Deşi aparent este amorfă, vaselina conţine cristale microscopice în proporţie de 10 — 20% şi este compusă dintr-un amestec de hidrocarburi solide (asemănătoare cu cele din ceara de petrol şi din „parafină") cu uleiuri naftenoparafinice.

Parafină. Fracţiunea cu acest nume şi cu puncte de topire (STAS 58-49) cuprinse între 40 şi 60°C este compusă din hidrocarburi parafinice normale $C_{21}H_{44}\cdots C_{30}H_{62}$, care cristalizează în formă de ace, şi din izoparafine, care se găsesc mai totdeauna în proporţie redusă. Lucrări recente (Sachanen) au arătat că ipoteza după care în „parafina transparentă" s-ar găsi şi hidrocarburi mixte parafino-cicloparafinice nu se confirmă.

Parafina se obţine prin distilarea păcurilor parafinoase; s-a demonstrat (Zaloziecki, Sachanen) că ea se produce în timpul distilării ţiţeiului prin descompunerea termică a unora dintre izoparafinele superioare (v. mai jos). Se extrage din fracţiunile de ulei distilate, prin cristalizare la rece.

Ceara de petrol. Această fracţiune, numită în mod curent „parafină neagră", „ceară de pământ", „cerezină", „ceară godevil", se separă direct din ţiţei, prin răcire, fie în zăcământ („parafinarea" sondei), fie în timpul extracţiei sau al transportului („parafinarea" coloanei sau a conductelor de transport). Deşi pare amorfă, ceara de petrol are în realitate o structură microcristalină.

Acad. C. D. Nenițescu şi colaboratorii săi au demonstrat că ceara de petrol este constituită din hidrocarburi parafinice normale din gama $C_{35}\cdots C_{80}$.

La acelaşi punct de topire, proprietăţile cerii sînt mult diferite de acelea ale parafinei (tabela 46).

Tabela 46. Comparaţie între parafina distilată şi ceara de petrol

Caracteristici	Parafină	Ceară de petrol
Punctul de topire, în °C	56,5—60,5	57,5—60,1
Punctul de solidificare, în °C	59,2	59
Greutatea specifică la 15°C	0,885	0,971
Greutatea specifică la 60°C	0,781	0,798
Greutatea moleculară medie	330	420
Comportare faţă de:		
a) oleum (33% SO_3)	colorare în brun	reacţie puternică
b) acid clorosulfuric	colorare în brun	reacţie puternică

Separarea hidrocarburilor cu greutate moleculară mare din ţiţei, cu scopul de a le identifica şi a studia însuşirile lor, a primit de curînd un nou impuls prin aplicarea metodei de formare a complecşilor cu uree şi de adsorbţie selectivă[1]). De asemenea se aplică într-o măsură mai mare metoda identificării compuşilor separaţi cu compuşii de sinteză.

[1]) A.P. I. (Institutul American al Petrolului) Proiect 42, Oil and Gas J. 15 nov. 1954.

Scanned with OKEN Scanner

β) **Compuşi cu oxigen**. Cele mai multe ţiţeiuri conţin o mare cantitate de compuşi oxigenaţi, deoarece oxigenul, deşi este în proporţie redusă, este fixat pe molecule mari; proporţia acestor compuşi depăşeşte uneori 10% din greutatea ţiţeiului (regiunea Baku).

Din ţiţeiuri s-au separat alcooli şi fenoli, cetone şi aldehide, acizi alifatici şi ciclici (ciclu naftenic), răşini, asfaltene; deşi în multe cazuri există, încă şi azi, controverse asupra structurii moleculare, proprietăţile şi comportarea lor sînt suficient cunoscute.

Acizi alifatici. Prezenţa acizilor graşi în ţiţei a fost constatată încă din secolul trecut, cînd s-a reuşit să se izoleze acizii palmitic, stearic şi arahic, care se găsesc în ţiţei sub formă de esteri. Ei însoţesc, de obicei, acizii naftenici şi apar mai ales în ţiţeiurile asfaltoase şi în cele îmbătrînite (Sterlitamak—U.R.S.S.; Ebano—Mexic; Borislav—U.R.S.S.). Din benzina grea a unor ţiţeiuri romîneşti, acad. C. D. Nenițescu şi Volrap au izolat şi au identificat acizii metil-valerianic şi metil-capronic.

Cicibabin a separat, din petrolul uşor (210—220°C) al ţiţeiului neparafinos de Baku, acizii izoamil-acetic şi dietil-propionic, iar Pilat şi Holzmann au putut izola acizi graşi superiori (miristic, palmitic, stearic şi arahic) din fracţiuni de ulei uşor din ţiţei Borislav.

În general, acizii alifatici se găsesc în ţiţeiurile asfaltoase, cum sînt cele din Japonia, California şi Apşeron.

Acizi naftenici. Compuşii oxigenaţi, cei mai interesanţi prin proporţia în care se află în ţiţei (pînă la 1%) şi prin posibilităţile de utilizare, sînt acizii carboxilici ai hidrocarburilor naftenice. Acizii naftenici existenţi în fracţiunile de distilare sînt:

a) acizi cu 6 şi 7 atomi de carbon în moleculă, cu formula generală $C_nH_{2n}O_2$;

b) acizi cu 8—12 atomi de carbon şi cu un singur ciclu, cu formula generală $C_nH_{2n-2}O_2$;

c) acizi cu mai mult decît 12 atomi de carbon, cu două cicluri, cu formula generală $C_nH_{2n-4}O_2$.

Cei mai mulţi acizi au grupa carboxilică legată de catena parafinică laterală ($-CH_2-COOH$) şi foarte puţini carboxili legaţi direct de ciclu ($>CH-COOH$).

Majoritatea acizilor naftenici au la bază ciclul pentametilenic, cu una sau cu mai multe catene parafinice.

Din ţiţeiurile sovietice şi din cele romîneşti au fost izolaţi acizii: hexanaftalin-carboxilic (p.f. 216°C), heptanaftalin-carboxilic (p.f. 238°C), octonaftalin-carboxilic (p.f. 253°C) şi alţi omologi superiori, pînă la C_{14}.

Dintr-o fracţiune de petrol romînesc, au fost izolaţi acizii ciclopentan-carboxilic şi 1,3-ciclopentil-acetic.

Motorina şi uleiurile uşoare, distilate din ţiţeiurile asfaltoase, au un conţinut relativ foarte mare (3—5%) de acizi naftenici, cu formula brută $C_8H_{15}\cdot COOH...C_{10}H_{19}\cdot COOH$. În fracţiunea 180—220°C (la presiunea de 12 mm col. mercur) a unui ţiţei californian s-au găsit acizi biciclici, cu formulele $C_{12}H_{21}\cdot COOH$ şi $C_{13}H_{23}\cdot COOH$, iar dintr-un ulei greu de Gura Ocniţei a fost izolat acidul biciclic $C_{19}H_{35}\cdot COOH$.

Cercetarea acizilor naftenici este mult mai uşoară decît aceea a hidrocarburilor, deoarece separarea lor de partea neacidă a fracţiunilor distilate, datorită aciditătii, se face fără greutate, prin spălare cu soluţii alcaline. Cifra de aciditate, exprimată prin numărul de miligrame de hidroxid de potasiu necesar pentru a neutraliza 1 g acizi naftenici, descreşte cu greutatea molecu-

Scanned with OKEN Scanner

lară. Analiza acizilor naftenici extraşi din fracţiunile unui ţiţei asfaltos de Baku este dată în tabela 47.

Tabela 47. Proprietăţile acizilor naftenici din ţiţeiul de Baku [1])

Fracţiune de distilare	Densitatea d_{15}	Cifra de aciditate	Cifra de iod
Petrol	0,9650 0,9504	255,0 230,0	0,9 2,62
Motorină	0,9513	170,0	2,42
Ulei Spindel	0,9418	136,0	2,50
Ulei uşor	0,9354	108,0	6,17
Ulei de maşini	0,9350	87,5	7,18
Ulei de cilindru	0,9294	32,6	11,36

1) După Pyhälä.

Produsele din ţiţeiul octanic de Gura Ocniţei conţin acizi naftenici ale căror cifre de aciditate şi al căror conţinut în raport cu fracţiunea respectivă sînt date în tabela 48.

Tabela 48. Proprietăţile acizilor naftenici din ţiţeiul octanic de Gura Ocniţei

Fracţiunea de distilare	Cifra de aciditate	Conţinutul de acizi naftenici în distilat, în %
Benzină grea	283	0,06
Petrol I	241	0,17
Petrol II	211	0,90
Motorină	194	0,98
Ulei Spindel	167	3,60
Ulei uşor	126	4,50
Ulei de maşini	100	3,28

Fenoli. Din fracţiunile de benzină şi petrol, mai ales din distilate din ţiţeiurile neparafinoase, se extrag, cu leşii alcaline, fenolii, împreună cu acizii prezenţi; prin neutralizarea soluţiei alcaline se pun în libertate fenolii şi acizii; separarea lor se poate face prin spălare cu soluţie de carbonat de sodiu. În distilatele ţiţeiurilor romînesti, americane, poloneze se găsesc, de obicei, crezoli şi xilenoli; niciodată nu s-a găsit benzofenol. Dintr-un ţiţei polonez s-au separat şi di- şi trietil-fenoli, cum şi β-naftol.

Proporţia în care se găsesc aceşti compuşi în produsele cu care distilă concomitent este foarte redusă (mărimi de ordinul 0,01—0,1%) şi nu prezintă interes industrial.

Scanned with OKEN Scanner

Răşini şi compuşi asfaltici. Materialul solid care rămîne după distilarea fracţiunilor albe şi a uleiurilor uşoare şi grele (inclusiv uleiul pentru cilindri) din ţiţeiuri se numeşte, în mod curent, „asfalt". Constituţia lui este foarte puţin cunoscută, dar s-a dovedit că el se compune din amestecuri de mai multe tipuri de substanţe macromoleculare, cu proprietăţi suficient diferenţiate, pentru a se putea face o separare în mai multe grupuri caracteristice: uleiuri, răşini, acizi asfaltogenici, asfaltene, carboide etc.

γ) **Compuşi cu sulf.** În ţiţei, sulful se găseşte sub formă de combinaţii organice şi de săruri minerale; acestea din urmă sînt repartizate neomogen şi se înlătură, de obicei, la operaţii de purificare (desemulsionare şi desalinare) a ţiţeiului. Sulful legat organic se găseşte în diferite forme, repartizat pe toată gama de produse, de la gaze pînă la asfalt. S-a observat că, în fracţiunile de benzine şi de petrol uşor, conţinutul de sulf este mai redus şi el merge crescînd, cu cît fracţiunea de ţiţei are greutatea moleculară mai mare.

În tabela 49 este dat conţinutul în sulf al principalelor ţiţeiuri din lume.

Tabela 49. Conţinutul în sulf al principalelor ţiţeiuri din lume

Proveniența țițeiului	Conținutul în sulf, în %			Proveniența țițeiului	Conținutul în sulf, în %		
	Țiței asfaltos	Țiței semiparafinos	Țiței parafinos		Țiței asfaltos	Țiței semiparafinos	Țiței parafinos
Europa				*Asia*			
Muntenia-Gura Ocniței	0,18		0,19	Irac-Kirkuk			2,01
Muntenia-Ochiuri	0,24		0,13	Irac-Gurgur			2,44
Muntenia-Bucșani			0,14	Borneo-Koetei	0,15		
Muntenia-Moreni	0,35	0,26	0,16	Iava-Ceram		2,00	
Muntenia-Țintea	0,30			Japonia-Akita	0,80		
Muntenia-Țintea		0,22	0,17	*America*			
Muntenia-Băicoi	0,08			Oklahoma		0,35	
Muntenia-Boldești			0,20	Texas Vest	2,05		
Muntenia-Ceptura			0,17	Texas Nord			0,26
Muntenia-Copăceni	0,30			California-Plaja		2,50	
Muntenia-Florești			0,14	California-Ventura	3,85		
Moldova-Taslău		0,55		Golf-Mercedes			0,30
Caucaz-Balachani	0,20			Venezuela Mene-Grande	2,50		
Caucaz-Surachani	0,05			Venezuela Las Cruces		0,72	
Caucaz-Bibi-Eibat	0,10			Mexic-Corcovado	5,40		
Ural-Sterlitamak		2,90		Mexic-Alamo	3,50		
Ural-Kusov	5,40			Mexic-San Pedro			0,10

Scanned with OKEN Scanner

Răşini şi compuşi asfaltici. Materialul solid care rămîne după distilarea fracţiunilor albe şi a uleiurilor uşoare şi grele (inclusiv uleiul pentru cilindri) din ţiţeiuri se numeşte, în mod curent, „asfalt". Constituţia lui este foarte puţin cunoscută, dar s-a dovedit că el se compune din amestecuri de mai multe tipuri de substanţe macromoleculare, cu proprietăţi suficient diferenţiate, pentru a se putea face o separare în mai multe grupuri caracteristice: uleiuri, răşini, acizi asfaltogenici, asfaltene, carboide etc.

γ) **Compuşi cu sulf.** În ţiţei, sulful se găseşte sub formă de combinaţii organice şi de săruri minerale; acestea din urmă sînt repartizate neomogen şi se înlătură, de obicei, la operaţii de purificare (desemulsionare şi desalinare) a ţiţeiului. Sulful legat organic se găseşte în diferite forme, repartizat pe toată gama de produse, de la gaze pînă la asfalt. S-a observat că, în fracţiunile de benzine şi de petrol uşor, conţinutul de sulf este mai redus şi el merge crescînd, cu cît fracţiunea de ţiţei are greutatea moleculară mai mare.

În tabela 49 este dat conţinutul în sulf al principalelor ţiţeiuri din lume.

Tabela 49. Conţinutul în sulf al principalelor ţiţeiuri din lume

Proveniența țițeiului	Conținutul în sulf, în %			Proveniența țițeiului	Conținutul în sulf, în %		
	Țiței asfaltos	Țiței semiparafinos	Țiței parafinos		Țiței asfaltos	Țiței semiparafinos	Țiței parafinos
Europa				*Asia*			
Muntenia-Gura Ocniței	0,18		0,19	Irac-Kirkuk			2,01
Muntenia-Ochiuri	0,24		0,13	Irac-Gurgur			2,44
Muntenia-Bucșani			0,14	Borneo-Koetei	0,15		
Muntenia-Moreni	0,35	0,26	0,16	Iava-Ceram		2,00	
Muntenia-Țintea	0,30			Japonia-Akita	0,80		
Muntenia-Țintea		0,22	0,17	*America*			
Muntenia-Băicoi	0,08			Oklahoma		0,35	
Muntenia-Boldești			0,20	Texas Vest	2,05		
Muntenia-Ceptura			0,17	Texas Nord			0,26
Muntenia-Copăceni	0,30			California-Plaja		2,50	
Muntenia-Florești			0,14	California-Ventura	3,85		
Moldova-Taslău		0,55		Golf-Mercedes			0,30
Caucaz-Balachani	0,20			Venezuela Mene-Grande	2,50		
Caucaz-Surachani	0,05			Venezuela Las Cruces		0,72	
Caucaz-Bibi-Eibat	0,10			Mexic-Corcovado	5,40		
Ural-Sterlitamak		2,90		Mexic-Alamo	3,50		
Ural-Kusov	5,40			Mexic-San Pedro			0,10

Scanned with OKEN Scanner

S-a observat că din ţiţeiurile mexicane şi venezueleze, foarte bogate în sulf, numai 70% din acesta trece în distilate, restul rămînînd în reziduul asfaltos. În ţiţeiurile europene, însă, cea mai mare parte din sulf se găseşte în reziduul asfaltos.

În tabela 50 se arată repartiţia sulfului într-un ţiţei din R.P.R.

Tabela 50. Repartiţia sulfului în fracţiunile ţiţeiului parafinos de Ceptura

Fracţiunea de distilare	Limitele de distilare, în °C	% greut.	Conţinut în sulf		
			în % din fracţiune	în % din ţiţei	în % din sulf
Benzină uşoară	pînă la 150	8,92	0,012	0,0011	0,62
Benzină grea	125—185	3,79	0,018	0,0007	0,40
Petrol	175—302	19,70	0,035	0,0069	4,02
Motorină	240—360	4,90	0,180	0,0088	5,14
Păcură 100°E/50		61,69	0,250	0,1542	89,82
Pierderi		1,00			
Total		100,00		0,1717	100,00

În ţiţei, sulful se găseşte sub următoarele forme:

Sulf elementar şi hidrogen sulfurat: Aceste două forme de sulf provin din descompunerea compuşilor superiori, şi anume: sulful, prin oxidarea mercaptanilor şi a sulfurilor de alchili, iar hidrogenul sulfurat, prin acţiunea sulfului elementar asupra hidrocarburilor. Hidrogenul sulfurat însoţeşte, de obicei, gazele de sondă, în care ajunge pînă la 40 g/m³ (Iran). Gazele de sondă din R.P.R. sînt sărace în hidrogen sulfurat; rareori conţinutul lor de hidrogen sulfurat depăşeşte 0,5 g/m³. Sulful elementar însoţeşte însă într-o proporţie apreciabilă (0,5—1,0%) ţiţeiurile din Canada, Texas, Iran, Ural.

Sulfura de carbon. Se găseşte numai în cazuri rare în fracţiunea de ligroină a ţiţeiurilor bogate în sulf (Canada, Texas).

Mercaptani. Compuşii de sulf care prezintă cea mai mare importanţă pentru industria petrolului sînt mercaptanii (tioalcooli). Ei s-au format, probabil, prin acţiunea hidrogenului sulfurat asupra hidrocarburilor naturale. Au fost izolaţi şi identificaţi din ţiţeiurile bogate în sulf (Iran, Ural, Texas) şi chiar din ţiţeiurile europene; în ţiţeiul de Baku, 20% din compuşii de sulf sînt mercaptani.

Mercaptanii însoţesc fracţiunile de ţiţei de la *n*-butan în sus. Corelaţia dintre punctele lor de fierbere şi hidrocarburile parafinice normale este dată în tabela 51.

Sulfuri şi disulfuri de alchili. Disulfurile de alchili au fost găsite în fracţiunile de motorină şi în uleiuri uşoare ale ţiţeiurilor bogate în sulf. Deoarece prin distilare ele se descompun în mercaptani, izolarea şi identificarea lor au fost făcute prin extracţie. În fracţiunea de ulei de transformator s-au găsit disulfuri ale *n*-pentanului şi ale omologilor pînă la *n*-octan.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 51. Punctele de fierbere ale unor hidrocarburi parafinice şi ale unor mercaptani

Hidrocarburi		Mercaptani	
Denumirea	p.f., în °C	Denumirea	p.f., în °C
n-Butan	0,5	Metil-mercaptan	7,3
n-Pentan	36,1	Etil-mercaptan	34,7
i-Hexan	60,2	*i*-Propil-mercaptan	58,0
n-Hexan	68,8	*n*-Propil-mercaptan	68,0
n-Heptan	98,4	*n*-Butil-mercaptan	98,0
n-Octan	125,5	*n*-Amil-mercaptan	126,5
n-Nonan	149,8	*n*-Hexil-mercaptan	151,5
n-Decan	173,2	*n*-Heptil-mercaptan	176,2
n-Undecan	195,8	*n*-Octil-mercaptan	199,1
n-Dodecan	216,2	*n*-Nonil-mercaptan	220,4

Sulfurile de alchili (tioeterii) se găsesc în cantitate mare în ţiţeiul din Asia Centrală (Fergana) şi în cel din Ural (Sterlita-Mak), dar mai ales în ţiţeiurile iraniene şi în cele din Canada. Din aceste ţiţeiuri s-au separat etil-pentil-tioeterul, butil-pentil-tioeterul şi dihexil-tioeterul.

Tiofani. Heterociclii cu sulf se întîlnesc mai rar; ei s-au produs probabil prin oxidarea parţială a ţiţeiurilor bogate în sulf. În ţiţeiul de Panuco (Mexic) s-au găsit amil-, hexil- şi octil-tiofani, iar în ţiţeiul iranian s-au găsit butil- şi amil-tiofani.

Tiofeni. În gudronul de huilă şi în uleiurile de şist, tiofenii se găsesc în cantitate mare, constituind una dintre principalele forme de combinaţie organică a sulfului în aceste produse. Din ţiţeiul din Perna a fost izolat tiofenul, iar din ţiţeiul de Panuco, tiofen şi cei doi izomeri, metil-tiofeni.

În tabela 52 se arată conţinutul în compuşi de sulf ai unor ţiţeiuri sovietice (procentele sînt date în raport cu fracţiunea).

Prezenţa compuşilor cu sulf depinde atît calitativ cît şi cantitativ de conţinutul procentual de sulf în ţiţei; cu cît acesta este mai mare, cu atît compuşii sînt mai numeroşi. Astfel, într-un ţiţei din Texas (şantierul Wasson) foarte sulfuros, s-au indentificat compuşi cu sulf în toate fracţiunile sale, de la metil-mercaptan pînă la benzotiofeni cu 3 şi mai multe cicluri.

Din fracţiunea de benzină 35—150°C s-au separat şi identificat 38 compuşi (mercaptani şi disulfuri aciclice şi ciclice, tiofeni şi omologi)[1]).

δ) **Compuşi cu azot.** Compuşii cu azot se găsesc în proporţie foarte mică în ţiţei.

În ţiţeiurile europene, conţinutul în azot atinge rareori 0,2%; ţiţeiurile asfaltoase americane şi asiatice conţin 0,5—0,8%, dar numai în rare cazuri mai mult decît 0,8% (California, Iran).

În general s-a constatat că proporţia, în care se găsesc compuşii cu azot în ţiţei, este cu atît mai mare cu cît caracterul asfaltic (răşinos) al ţiţeiului

1) A. P. I. (Institutul American al Petrolului) Project 48, Oil and Gas J. 15 nov. 1954.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 52. Sulful în compuşii de sulf ai unor ţiţeiuri sovietice

Compuşi de sulf	Ţiţei Ural-Sterlitamak		Ţiţei Fergana-Sorsu	
	Sulf din fracţiunea sub 200°C, în %	Sulf din fracţiunea 200—300°C, în %	Sulf din fracţiunea sub 200°C, în %	Sulf din fracţiunea 200—300°C, în %
Hidrogen sulfurat	0,350	0,048	0,072	0,055
Sulf elementar	0,047	0,062	0,052	0,035
Mercaptani	0,250	0,184	0,020	0,040
Disulfuri	0,021	0,160	0,036	0,016
Sulfuri	0,170	0,260	0,058	0,037
Tiofeni	—	—	urme	urme
Alţi compuşi	0,085	0,018	0,113	0,444
Sulf total . . .	0,923	0,732	0,351	0,627

este mai pronunţat. În fracţiunile cu greutate moleculară mare (uleiuri), proporţia de compuşi cu azot este mai mare decît în cele cu greutate moleculară mai mică (motorină, petrol).

S-au izolat 35 compuşi de azot din fracţiunea de petrol a ţiţeiului din Wilmington (California); din motorină s-au separat compuşi cu formulele brute $C_{12}H_{17}N$, $C_{13}H_{18}N$, $C_{14}H_{19}N$, $C_{15}H_{19}N$, $C_{16}H_{20}N$ şi $C_{17}H_{21}N$, fără ca structura lor moleculară să fie cunoscută. S-au putut identifica doar chinolina, izochinolina şi omologii lor, dimetil- şi trimetil-chinoline. Din păcură s-au separat derivaţi ai indolului [1]).

De asemenea, Pyhälä a separat, din ţiţeiul de Baku, compuşi cu amoniac, care se pare că sînt amide ale acizilor naftenici.

Separarea compuşilor cu azot, prin metoda spălării cu acizi diluaţi (HCl, H_2SO_4), nu este completă deoarece se găsesc în ţiţei, aşa cum s-a constatat de curînd [26], numeroşi compuşi neutri (tip porfirine). Proporţia în care se găsesc aceşti compuşi este apreciabilă şi cercetarea lor este încă o problemă de metodă.

Compuşii cu azot din ţiţei provoacă tulburări în prelucrarea acestuia, deoarece ei:

1) reduc activitatea catalizatorilor salini şi metalici de cracare, de reformare şi de polimerizare;

2) sînt iniţiatori ai reacţiilor de polimerizare şi copolimerizare (gume în benzinele de cracare, răşini şi nămol în lubrifianţi, cocs în combustibilii negri de focare);

3) au o acţiune corosivă asupra metalelor (tuburi, coloane, rezervoare), mai ales la temperaturi ridicate, în prezenţa oxigenului (cilindrii motoarelor).

ε) **Substanţe minerale.** Îndepărtarea din ţiţei a apei şi a substanţelor minerale dizolvate sau în suspensie nu se poate face complet; la intrarea în instalaţiile de prelucrare, ţiţeiurile mai conţin aproximativ 0,1—0,2% substanţe minerale. Prin distilarea a circa 50—70% din cantitatea iniţială se

[1]) A. P. I. (Institutul American al Petrolului) Proiect 48, Oil and Gas J. 15 nov. 1954.

produce o concentrare apreciabilă a materiilor minerale în reziduul de distilare; această concentrare este şi mai mare cînd păcura este supusă cracării pînă la cocs.

Reziduul sau cocsul, folosite drept combustibil în industria sticlei sau în metalurgie, lasă în produsele prelucrării o bună parte din oxizii formaţi prin ardere; siliciul, sulful, vanadiul, fosforul au acţiune nocivă asupra metalelor. Este deci important să se cunoască compoziţia cenuşilor ţiţeiurilor supuse prelucrării şi să se urmărească desfăşurarea fenomenului.

În tabela 53 sînt date analizele cenuşilor unor ţiţeiuri americane şi iraniene.

Tabela 53. Compoziţia cenuşii unor ţiţeiuri [2]

Componenţi	Conţinut în cenuşă, în %					
	Ţiţei din California	Ţiţei din Wyoming	Ţiţei din Mid-Continent	Ţiţei din Pensylvania	Ţiţei din Kansas	Ţiţei din Iran
SiO_2	38,8	40,3	31,7	0,8	10	12,1
$Fe_2O_3+Al_2O_3$	17,3	51,4	31,8	97,5	19,1	18,1
CaO	8,7	3,5	12,6	0,7	4,8	12,7
MgO	1,8	1,2	4,2	0,2	1,3	0,2
MnO	0,3	0,2	0,4	0,2	urme	urme
V_2O_5	5,1	urme	urme	—	0,4	38,5
NiO	4,4	0,3	0,5	—	0,6	10,7
Na_2O	9,5	2,6	6,9	0,1	23,6	—
K_2O	—	—	—	—	—	—
Li_2O	0,1	0,2	—	—	—	—
SO_3	15,0	1,4	10,8	0,9	36,4	7,0
P_2O_5	—	0,1	—	—	—	—
Cl	—	—	—	—	0,1	—

b) Proprietăţile fizice şi chimice ale ţiţeiului şi ale fracţiunilor lui

Proprietăţile fizice caracteristice ale hidrocarburilor diferă după natura lor chimică; cele ale amestecurilor complexe de componenţi cu proprietăţi diferite sînt determinate de raportul cantitativ, în care se găsesc componenţii între ei.

Cunoscînd proprietăţile unui amestec de componenţi, de exemplu ale unei fracţiuni distilate, se poate obţine o indicaţie uneori suficient de precisă asupra compoziţiei amestecului, sau viceversa. Determinarea constantelor caracteristice, care se poate face, fie pe cale experimentală, fie prin calcul bazat pe relaţii controlate, dă posibilitatea cunoaşterii modului de comportare a fracţiunilor de ţiţei.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăţi moleculare

α) **Greutate specifică.** Greutatea specifică, γ, a ţiţeiului şi a fracţiunilor sale este o foarte utilă caracteristică de recunoaştere, deoarece valoarea ei variază foarte mult cu natura chimică a hidrocarburilor. Pentru uşurinţa determinării practice, greutatea specifică se exprimă sub forma de *densitate convenţională*, care este raportul dintre greutatea specifică a lichidului la 15°C şi greutatea specifică a apei la 4°C (d_4^{15} sau, pe scurt, d_{15}).

Densitatea lichidelor are valoarea numeric egală cu aceea a greutăţii specifice, la aceeaşi temperatură.

În S.U.A., în locul acestor unităţi metrice se foloseşte un sistem de densităţi bazat pe scara Baumé (soluţii apoase de alcool etilic); acest sistem are ca unitate de măsură gradul API (Association Petroleum Institute— „API specific gravity"), a cărui relaţie cu densitatea la 15°C[1]) este:

$$d_{15} = \frac{141{,}5}{131{,}5 + °\text{API}}; \quad °\text{API} = \frac{141{,}5}{d_{15}} - 131{,}5. \qquad (12)$$

În acest sistem, valoarea densităţii API creşte, cînd greutatea specifică scade.

Determinarea greutăţii specifice şi a densităţii se face, de obicei, la temperatura mediului înconjurător (0—50°C) şi se raportează la condiţii diferite (volumul apei la 15 sau la 4°C). Pentru a putea trece de la un sistem de condiţii la celălalt se pot folosi coeficienţii de trecere din tabela 54.

Tabela 54. Transformarea densităţii d_{15}^{15} în d_4^{20} şi viceversa

d_{15}^{15}	Numărul care trebuie scăzut sau, respectiv, adăugat la d_{15}^{15}	d_{15}^{15}	Numărul care trebuie scăzut sau, respectiv, adăugat la d_{15}^{15}	d_{15}^{15}	Numărul care trebuie scăzut sau, respectiv, adaugat la d_{15}^{15}
0,700—0,710	0,0051	0,790—0,800	0,0046	0,870—0,880	0,0041
0,710—0,720	0,0050	0,800—0,810	0,0045	0,880—0,890	0,0041
0,720—0,730	0,0050	0,810—0,820	0,0045	0,890—0,900	0,0040
0,730—0,740	0,0049	0,820—0,830	0,0044	0,900—0,910	0,0040
0,740—0,750	0,0049	0,830—0,840	0,0044	0,910—0,920	0,0039
0,750—0,760	0,0048	0,840—0,850	0,0043	0,920—0,930	0,0038
0,760—0,770	0,0048	0,850—0,860	0,0042	0,930—0,940	0,0038
0,770—0,780	0,0047	0,860—0,870	0,0042	0,940—0,950	0,0037
0,780—0,790	0,0046				

1) Mai exact: Raportul dintre greutatea specifică la 15,56°C (60°F) şi greutatea specifică a apei la 15,56°C $\left(d_{15,56}^{15,56}\right)$.

Determinarea densităţii fracţiunilor de ţiţei se face cu termoareometrul, cu balanţa hidrostatică Mohr-Westphall, cu picnometre (STAS 35-49).

Densitatea variază cu temperatura, şi anume scade cînd temperatura creşte; relaţia dintre aceşti doi parametri este:

$$d_t = d_0 + at + bt^2 + ct^3, \qquad (13)$$

unde d_t şi d_0 sînt, respectiv, densităţile la temperaturile t şi la cea iniţială (de obicei 4°C), iar a, b şi c sînt coeficienţi specifici pentru fiecare substanţă. În tabela 55 sînt date valorile lor pentru cîteva hidrocarburi mai curente.

Tabela 55. Coeficienţii pentru calculul densităţii [1])

Denumirea hidrocarburii	Densitatea hidrocarburii	Coeficienţii specifici			Domeniul de aplicare, °C
		$10^{-3} \cdot a$	$10^{-6} \cdot b$	$10^{-9} \cdot c$	
Etan	0,561/—100°C	—1,307	0	0	—108...—74
Propan	0,626/—80°C	—1,156	+0,150	—	— 78...—24
n-Butan	0,601/+4°C	—1,280	—0,600	—	—24... +35
n-Pentan	0,645/4°C	—0,940	—0,624	—7,53	—53... +100
n-Hexan	0,677/4°C	—0,849	—1,084	+0,164	0... 100
n-Heptan	0,705/4°C	—0,848	+0,188	—5,230	0... 100
n-Octan	0,718/4°C	—0,824	+0,446	—5,290	0... 130
n-Nonan	0,733/4°C	—0,750	—0,455	—	0... 100
n-Decan	0,745/4°C	—0,729	—0,371	—	0... 100
Benzen	0,879/20°C	—1,064	—0,038	—2,213	11... 72
Toluen	0,867/20°C	—0,922	+0,015	—4,226	0... 100

În practică se foloseşte corecţia empirică de densitate, calculată cu coeficienţii α, care se introduc în relaţia

$$d_{t_0} = d_t \pm \alpha (t - t_0), \qquad (14)$$

în care d_t este densitatea la o temperatură t oarecare, de determinare experimentală;

d_{t_0} — densitatea la o temperatură t_0, de bază, 15°C sau 20°C.

Coeficientul α pentru o diferenţă de 1°C are valori care scad cu creşterea greutăţii moleculare (şi, deci, şi cu densitatea) a fracţiunii cercetate.

Pentru cazurile în care determinarea se face la altă temperatură decît cea de bază, corecţia de densitate se stabileşte înmulţind diferenţa, în grade, dintre aceste două temperaturi, cu coeficientul de corecţie, α, respectiv; corecţia astfel calculată se scade sau se adaugă la greutatea specifică determinată, după cum temperatura determinării a fost mai mică sau, respectiv, mai mare decît temperatura de bază.

[1]) După Irisov şi Paniutin.

Scanned with OKEN Scanner

Variaţia densităţii unei fracţiuni (cu d_{15} cunoscut) cu temperatura se deduce din diagrama din fig. 18.

Variaţia densităţii fracţiunilor lichide, cu presiunea, este neglijabilă, cînd temperatura la care se află fracţiunile este mult sub temperatura critică

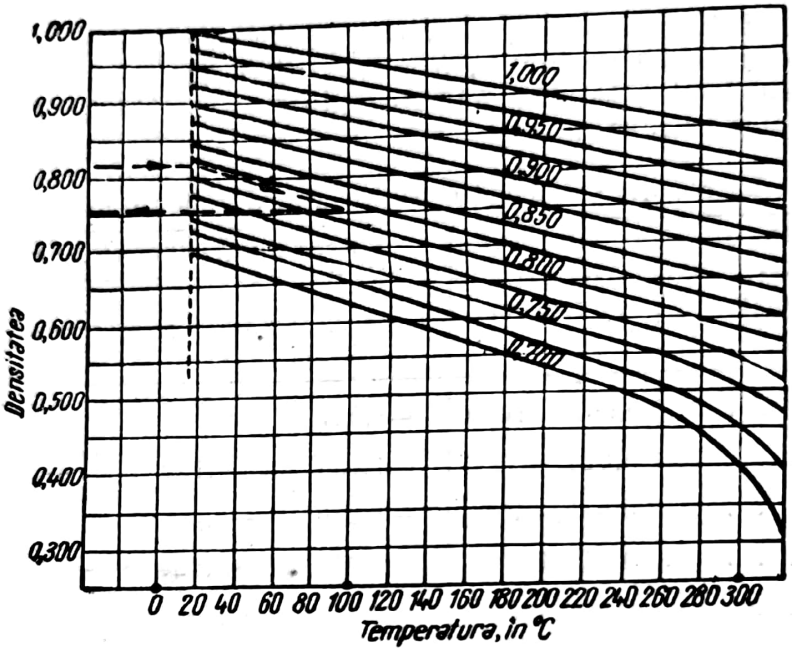


Fig. 18. Variaţia densităţii fracţiunilor lichide, cu temperatura.

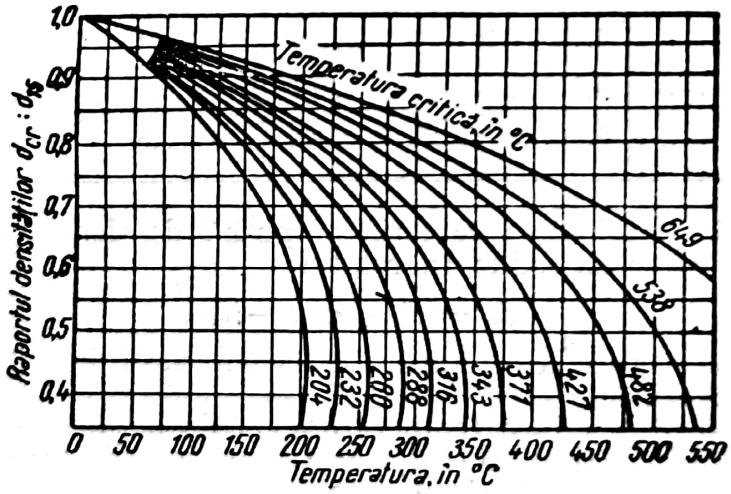


Fig. 19. Variaţia compresibilităţii fracţiunilor lichide la presiunea critică şi la temperaturi sub presiunea critică.

(sub 70 % din valoarea acesteia din urmă). Cînd, însă, temperatura la care se găseşte fracţiunea este aproape de temperatura critică, sau cînd presiunea din incinta în care se găseşte fracţiunea lichidă depăşeşte presiunea critică, valorile densităţii fracţiunilor sînt influenţate în mod apreciabil.

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 19 este reprezentată grafic variaţia densităţii sub influenţa presiunii critice (compresibilitate), cînd temperatura variază de la 0°C pînă la temperatura critică, pentru diverse fracţiuni . Compresibilitatea este exprimată prin R_c, adică prin raportul dintre greutatea specifică la o temperatură dată

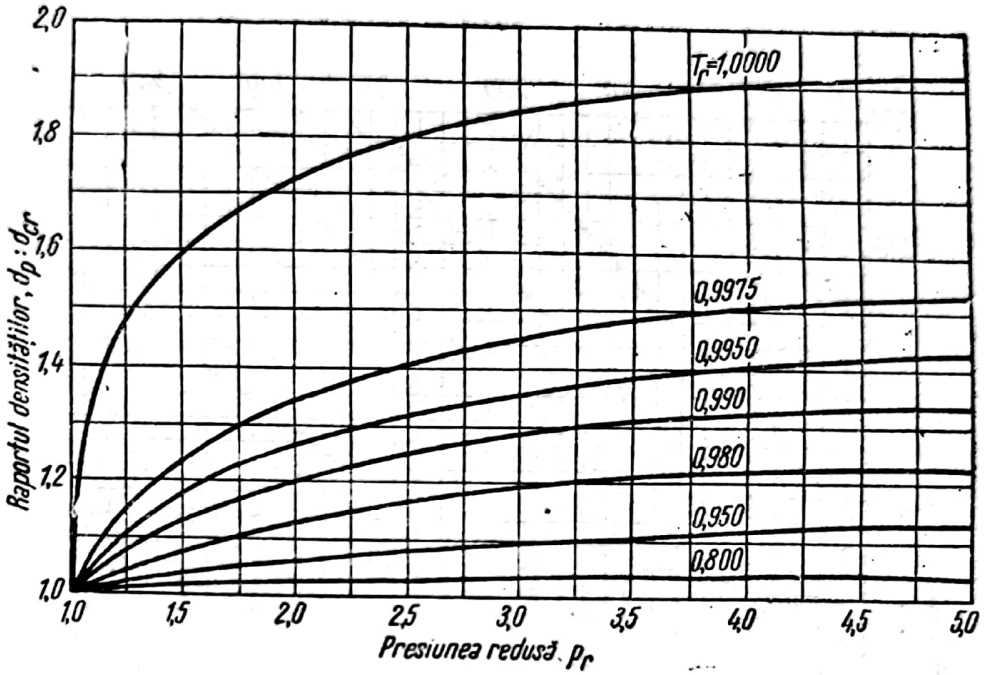


Fig. 20. Variaţia compresibilităţii fracţiunilor lichide la presiuni superioare presiunii critice.

(inferioară temperaturii critice) şi la presiunea critică (sau în imediata ei vecinătate), d_{cr}, şi greutatea specifică în condiţiile de bază (15°C şi 760 mm col. mercur), d_{15}.

Din valoarea găsită în diagramă se poate calcula greutatea specifică de la numitorul lui R_c.

Din fig. 20 se poate deduce valoarea densităţii unei fracţiuni lichide la presiuni superioare presiunii critice. În diagrama din această figură, compresibilitatea este exprimată prin raportul dintre greutatea specifică la presiunea dată, d_p, şi greutatea specifică, la presiunea critică, d_{cr}. presiunea este exprimată în valori de „presiune redusă", p_r, adică prin raportul dintre presiunea dată p şi presiunea critică p_{cr}.

Greutatea specifică a vaporilor şi a gazelor se exprimă, ca şi aceea a lichidelor, în kgf/m³; cînd nu se indică altfel, valoarea greutăţii specifice se referă la starea normală fizică, adică 0°C şi 760 mm col. mercur (STAS 1665-50).

Densitatea vaporilor şi a gazelor se deosebeşte de aceea a lichidelor, ea fiind raportul dintre greutatea specifică a acestora şi greutatea specifică a aerului în aceleaşi condiţii de presiune şi de temperatură. Pentru hidrocarburile gazoase şi pentru vaporii celor lichide, la temperaturi mai înalte decît temperatura de fierbere la presiunea dată [1]), relaţia dintre greutatea specifică

[1]) Cînd temperatura vaporilor are o valoare mai mare decît 40—50% din media temperaturii de fierbere şi a temperaturii critice.

şi densitatea d_g este:

$$\gamma = 1{,}293\, d_g. \qquad (15)$$

Determinarea densităţii gazelor se face cu efuziometrul Bunsen-Schilling sau cu picnometrul Chancel [14].

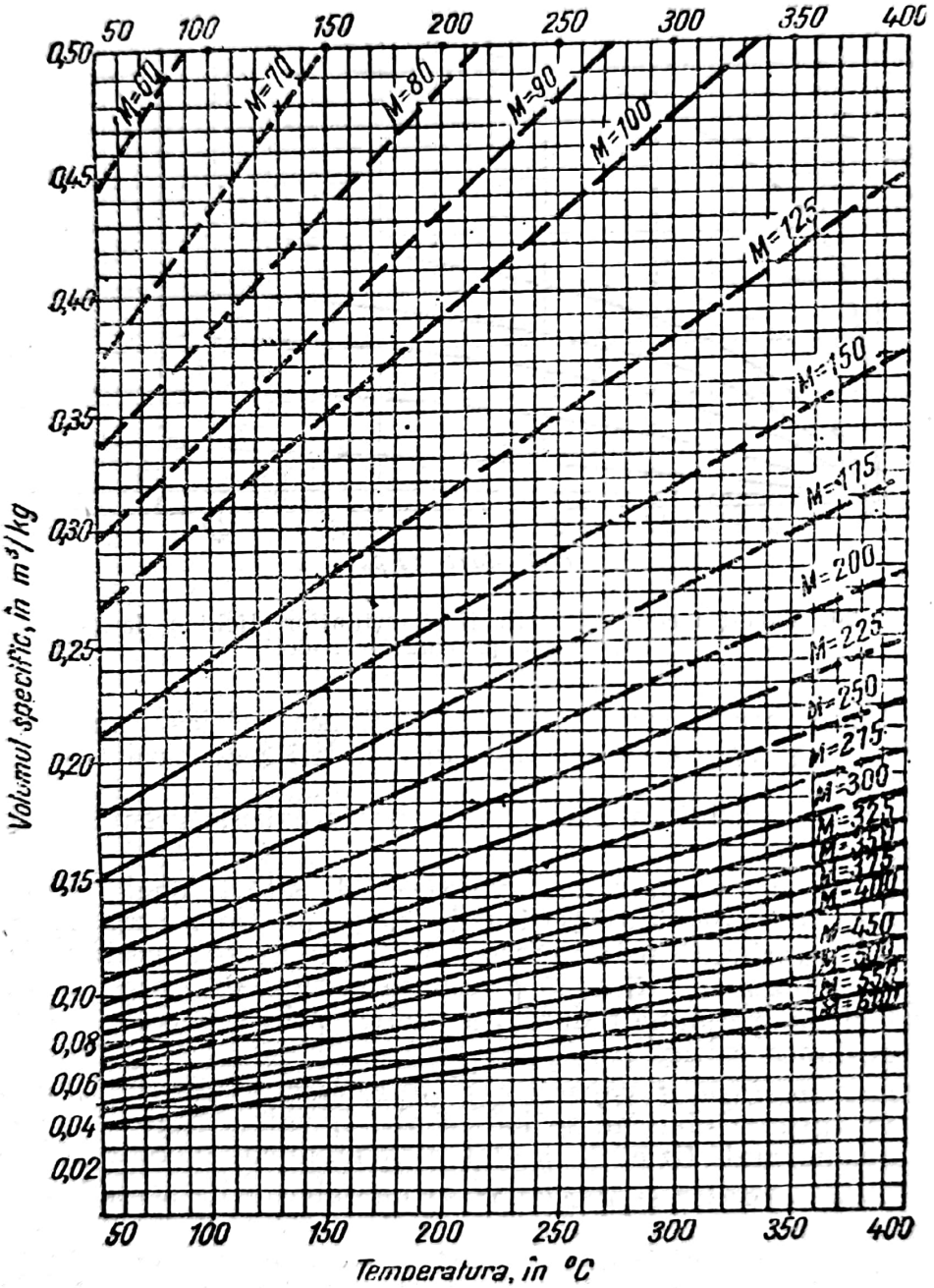


Fig. 21. Diagrama variaţiei volumului specific al vaporilor de hidrocarburi cu temperatura, la presiunea normală (760 mm col. mercur).

Volumul specific al vaporilor, V_s, este inversul greutății lor specifice (m^3/kg); cînd nu se indică altfel, volumul specific se referă la starea fizică normală [14].

a) În cazul hidrocarburilor la presiuni joase (sub 1,8 kgf/cm^2) și la temperaturi care depășesc temperatura de fierbere, la presiunea dată, cu cel puțin 40 % din diferența dintre temperatura de fierbere și temperatura critică, variația volumului specific cu temperatura poate fi determinată cu ajutorul relației generale a gazelor perfecte (Clapeyron-Mendeleev); astfel:

$$V_s = \frac{R \cdot T}{p \cdot M}, \tag{16}$$

în care:

R este constanta gazelor (0,082);
T — temperatura absolută, în °K;
p — presiunea, în at sau kgf/cm^2;
M — greutatea moleculară.

Diagrama din fig. 21 indică valorile volumului specific al vaporilor amestecurilor de hidrocarburi cu greutăți moleculare de la 60 la 600, pentru intervalul de temperatură 50-400°C și la presiunea atmosferică.

b) În cazul cînd presiunea și temperatura vaporilor intră în domeniul stărilor critice, pentru a determina volumul lor specific trebuie să se țină seamă și de factorul de compresibilitate z din relația:

$$p \cdot V_s \cdot M = z \cdot R \cdot T, \tag{17}$$

din care

$$V_s = z \frac{R \cdot T}{p \cdot M}.$$

Pentru vaporii amestecurilor de hidrocarburi, valorile factorului de compresibilitate z se determină grafic din fig. 22, pentru cazul stărilor subcritice, și din fig. 23, pentru cazul cînd starea critică a fost depășită[1]; valorile lui z sînt date în funcție de presiunea redusă $p_r = \frac{p}{p_{cr}}$ și de temperatura redusă $T_r = \frac{T}{T_{cr}}$, ținînd seamă de valoarea constantă, pentru toate substanțele gazoase, a raportului $\frac{RT}{p \cdot V_s \cdot M}$ la starea critică[2]. Valorile lui V_s, calculate

---

[1]) v. Manualul Inginerului Chimist, vol. II, p. 1287.
[2]) La starea critică, există raportul

$$\frac{R \cdot T_{cr}}{p_{cr} \cdot V_{cr}} = 3{,}78 = \text{const.}$$

(teorema stărilor corespondente).

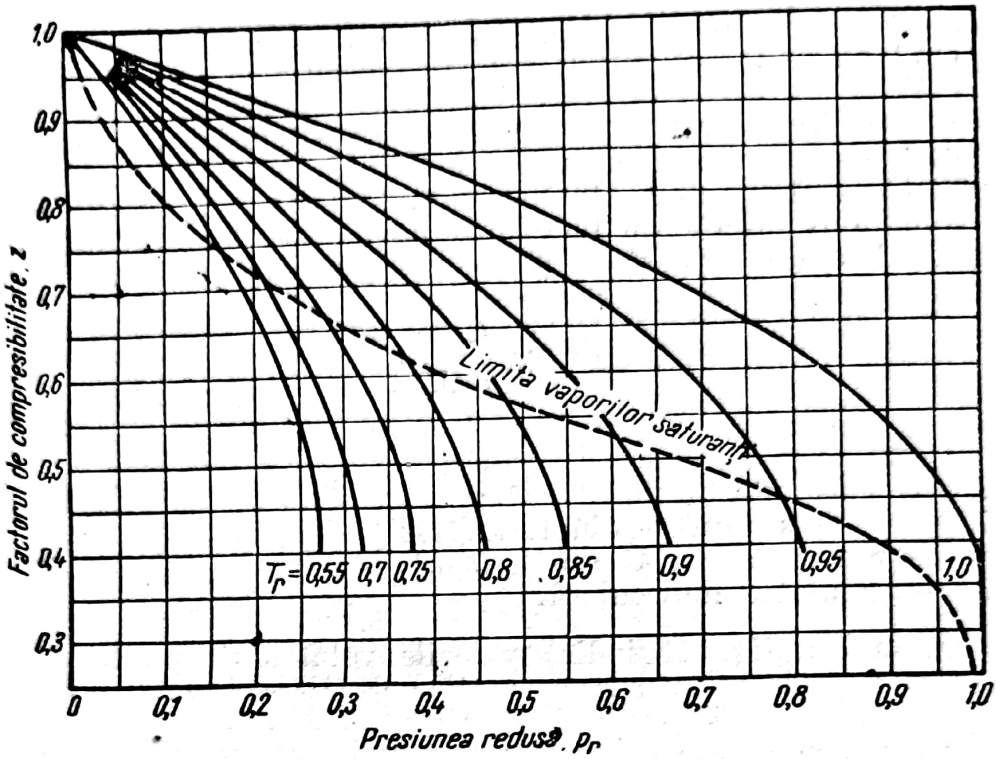


Fig. 22. Variația factorului de compresibilitate z în stările subcritice.

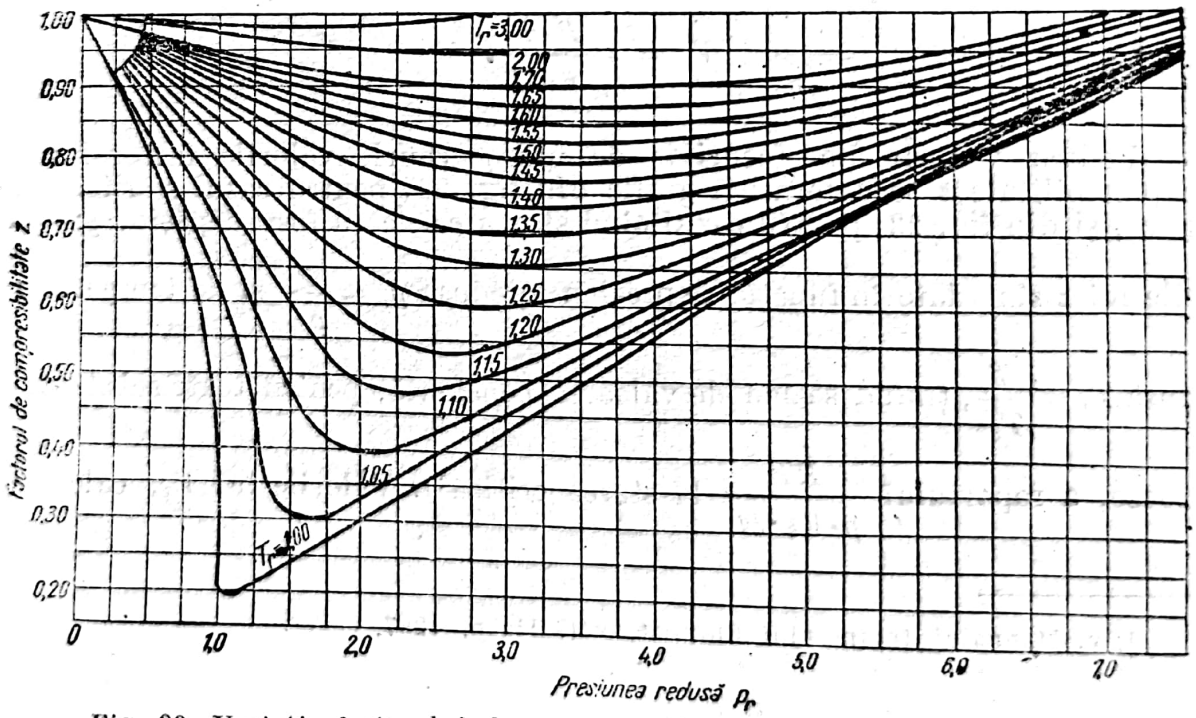


Fig. 23. Variația factorului de compresibilitate z în stările supracritice.

cu ajutorul lui z determinat pe această cale, se verifică practic cu o aproximație satisfăcătoare, cu excepția hidrocarburilor gazoase $C_1 - C_3$, la care eroarea depășește 10 %.

Pentru mai multă exactitate se recomandă să nu se folosească valori medii pentru temperaturile și presiunile critice, ci valorile determinate experimental pentru fracțiunile de țiței, în raport cu factorul de caracterizare K al acestor fracțiuni.

Aceste valori, presiuni pseudocritice și temperaturi pseudocritice, sînt date, în funcție de greutatea moleculară, în fig. 47 și 50.

β) **Greutate moleculară.** Cunoașterea greutății moleculare a fracțiunilor de țiței, în special a celor ușoare, a uleiurilor și a acizilor naftenici, este necesară pentru proiectarea instalațiilor de prelucrare și pentru controlul fabricației.

Determinarea precisă a greutății moleculare se face prin metoda coborîrii punctului de congelare (crioscopie). Substanțele pure de amestec, cu constante crioscopice cunoscute, care se întrebuințează mai cu deosebire sînt: benzenul, ciclohexanul, nitrobenzenul.

Pentru calcule curente se folosesc valorile medii stabilite pe cale experimentală. În fig. 24 și 25 sînt date aceste valori experimentale în funcție de temperatura de fierbere și de factorul de caracterizare K, respectiv în funcție de densitatea la 15°C a fracțiunii.

γ) **Viscozitate** (v. și Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1889 și urm. și vol. III, p. 248 și urm.). Totalitatea forțelor interne de rezistență, care se nasc în masa unui fluid atunci cînd moleculele sale se mișcă unele față de altele, sub influența unei forțe active externe, constituie frecarea internă; efectul acestor forțe interne, care imprimă fluidului o comportare specifică în mișcarea lui, este o proprietate caracteristică fiecărui fluid și se numește *viscozitate*.

Viscozitatea lichidelor. Determinarea viscozității lichidelor se poate face în numeroase moduri, dar cele mai folosite sînt curgerea lichidelor prin capilare sau prin orificii și căderea solidelor prin lichid.

— Viscozitatea dinamică η se determină cu viscozimetrul capilar Ubbelohde-Holde, în care lichidul se mișcă într-un tub capilar perfect calibrat, sub acțiunea unei forțe constante (v. Manualul inginerului chimist, vol II, p. 1891).

— Viscozitatea cinematică ν se determină direct cu unul dintre următoarele aparate (STAS 117-49):

a) viscozimetrul capilar Vogel-Ossag, care, în principiu, este asemănător cu cel de mai sus, de care se deosebește însă prin faptul că lichidul curge sub acțiunea gravitației;

b) viscozimetrul Ubbelohde, cu capilare cu nivel suspendat sau, mai bine, cu capilare Ostwald-Pinkevici (GOST 33-40);

c) viscozimetrul Hoeppler, în care se măsoară timpul de cădere a unei bile de metal printr-un tub calibrat umplut cu lichidul de cercetat.

Viscozitatea convențională cea mai folosită este bazată pe comparația cu apa la 20°C și se determină cu viscozimetrul Engler.

În S.U.A. se folosește viscozimetrul Saybolt, iar în Anglia viscozimetrul Redwood (v. Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1892 și vol. III, p. 250).

Variația viscozității cu temperatura depinde într-o mare măsură de natura chimică a substanței, și pentru aceasta este folosită ca un mijloc de recunoaștere și de caracterizare a fracțiunilor de țiței (v. Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1893 și vol. III, p. 253).

Scanned with OKEN Scanner

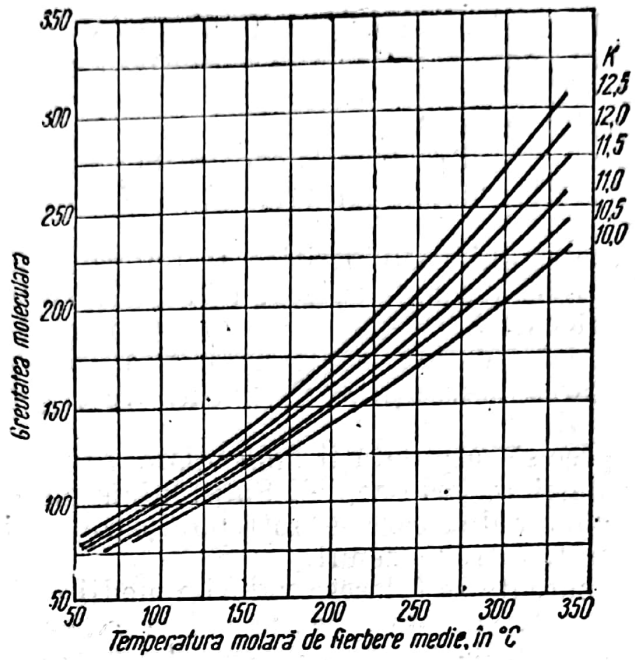


Fig. 24. Greutatea moleculară a fracțiunilor de țiței, în funcție de temperatura de fierbere molară medie și de factorul de caracterizare K.

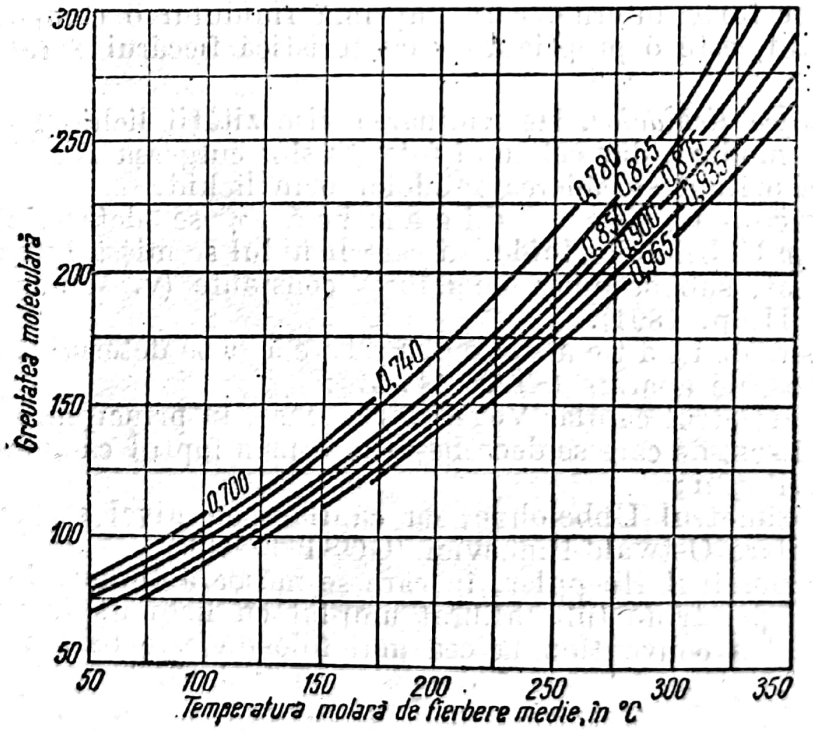


Fig. 25. Greutatea moleculară a fracțiunilor de țiței, în funcție de temperatura molară de fierbere medie, și de densitatea la 15°C.

În U.R.S.S., în practica ungerii, pentru caracterizarea uleiurilor se foloseşte raportul indicativ de viscozitate, adică raportul dintre viscozităţile la 50°C şi la 100°C, exprimate în °E(V_{50} : V_{100}). Acest raport este cu atît mai mic, cu cît înclinaţia curbei viscozitate-temperatură este mai mică, adică cu cît uleiul este mai potrivit ungerii în regimuri diferite de temperatură.

— Indicele de viscozitate (I.V.) arată modul cum se situează curba viscozitate-temperatură a unei fracţiuni de ţiţei (de obicei uleiuri) faţă de curbele a două uleiuri considerate etalon. Determinarea lui se face după STAS 55-49 (v. şi Manualul inginerului chimist. vol. II, p. 1887). De asemenea se poate face şi grafic, folosind diagramele din fig. 26 şi 27, în care sînt reprezentate curbele indicilor, în funcţie de viscozităţile unui ulei la 50 şi la 100°C, exprimate în cSt. Cele două diagrame se folosesc pentru uleiuri uşoare (fluide, $\nu_{100°C}$ = max. 20 cSt) şi, respectiv, pentru uleiurile grele (vîscoase, $\nu_{100°C} = 20 - 65$ cSt).

Indicii de viscozitate ai fracţiunilor grele de ţiţei dau o indicaţie preţioasă asupra naturii chimice a fracţiunilor de ţiţei respective; o curbă viscozitate-temperatură cu înclinaţie mare arată o structură ciclică aromatică sau ciclo-parafinică, pe cînd una cu înclinaţie mică arată o structură parafinică.

În general, viscozitatea hidrocarburilor lichide creşte cu greutatea moleculară, dar scade cu creşterea temperaturii.

Pînă la circa 50 at, presiunea nu are o influenţă evidentă asupra viscozităţii fracţiunilor de ţiţei. La presiuni mai înalte, influenţa devine apreciabilă; astfel, în raport cu viscozitatea la presiunea normală, viscozitatea la 70 at este cu circa 15 % mai mare, iar la 700 at, cu 300 — 800 %. S-a stabilit că, la presiuni de ordinul a 3 000 — 4 000 at, hidrocarburile devin solide sau plastice.

Viscozitatea vaporilor şi a gazelor este foarte mică, de circa 100—1 000 de ori mai mică decît viscozitatea lichidelor; ea creşte cu temperatura, dar scade cu creşterea greutăţii moleculare, şi este foarte puţin influenţată de presiune.

Pînă la circa 35 at, viscozitatea vaporilor şi a gazelor poate fi luată în calcul fără nici o corecţie pentru presiune. În fig. 28 este reprezentată grafic variaţia cu temperatura a viscozităţii dinamice a gazelor şi a vaporilor de hidrocarburi, atunci cînd presiunea acestora nu depăşeşte 35 at. În această reprezentare grafică, gazele şi vaporii sînt definiţi prin greutatea lor moleculară.

Diagrama din fig. 29 reprezintă variaţia cu temperatura a viscozităţii cinematice a aceloraşi gaze şi vapori de hidrocarburi, definiţi prin densitatea lor. Pentru indicaţii suplimentare v. Man. Ing. Chim. vol. III, p. 251.

δ) **Tensiunea superficială** (v. şi Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1843—1858). Modul de comportare reciprocă a substanţelor nemiscibile sau insolubile interesează în mod deosebit atît prelucrarea ţiţeiurilor, cît şi utilizarea fracţiunilor lor. La contactul dintre doi componenţi, dintre care cel puţin unul este lichid, trebuie să se ţină totdeauna seamă de tensiunea interfacială, adică de totalitatea forţelor interne de atracţie, care tind să micşoreze la minimum suprafaţa de contact.

În studiile de fizică teoretică, prin *tensiune interfacială* se înţeleg numai forţele care se nasc la suprafeţele de contact dintre două lichide sau dintre un lichid şi un solid; în cazul special al contactului dintre un lichid şi vapori sau gaze, ea se numeşte *tensiune superficială*. În vorbirea tehnică curentă, tensiunea superficială se foloseşte ca un termen generic, pentru toate cazurile.

Măsura tensiunii interfaciale este *constanta tensiunii superficiale*, care are ca unitate de măsură 1 dyn/cm. În tehnică ea se exprimă şi în mg/mm.

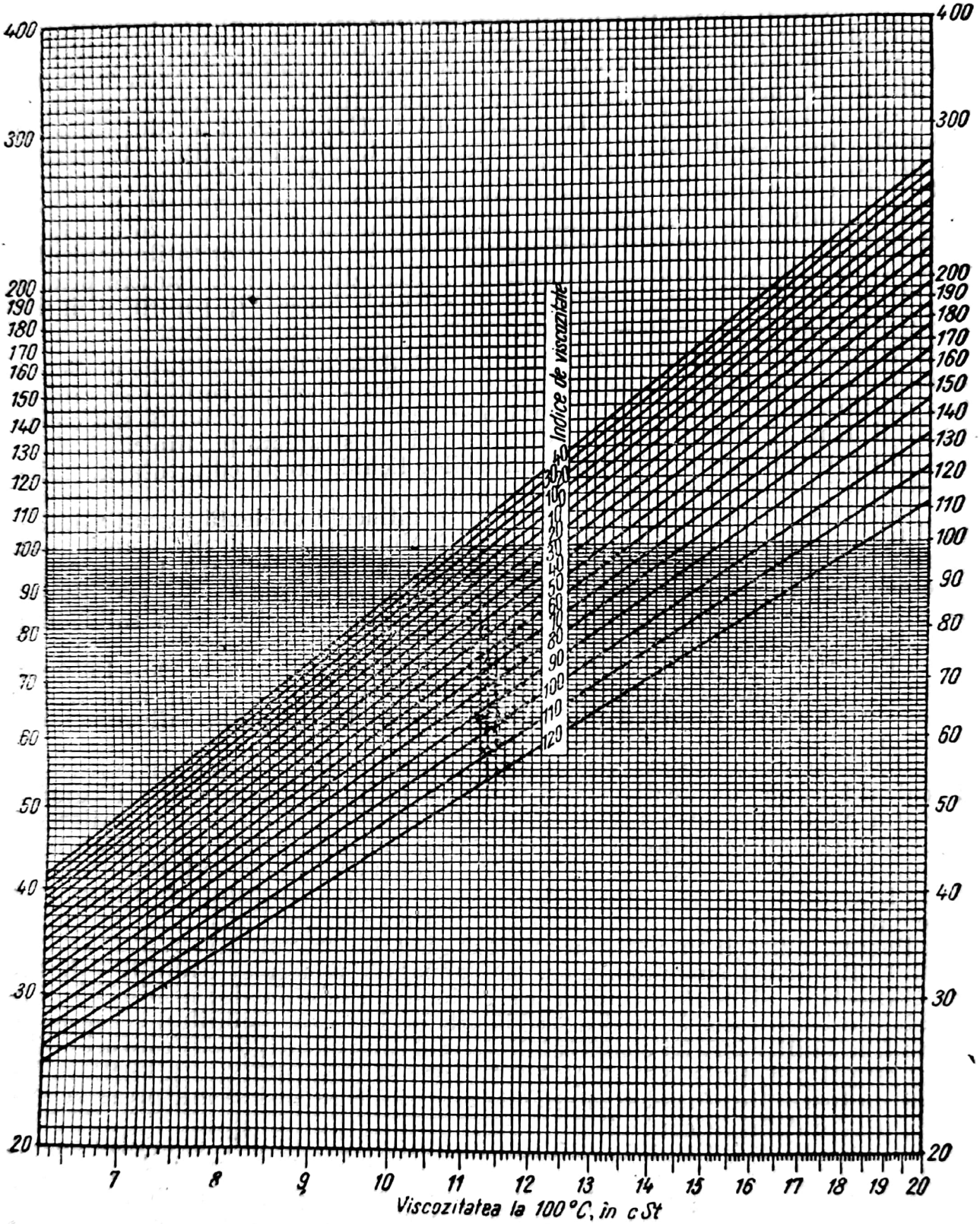


Fig. 26. Diagrama indicilor de viscozitate ai uleiurilor fluide ($\nu_{100°C}$ = 7 — 20 cSt), în funcție de viscozitatea la 50 și la 100°C.

Scanned with OKEN Scanner

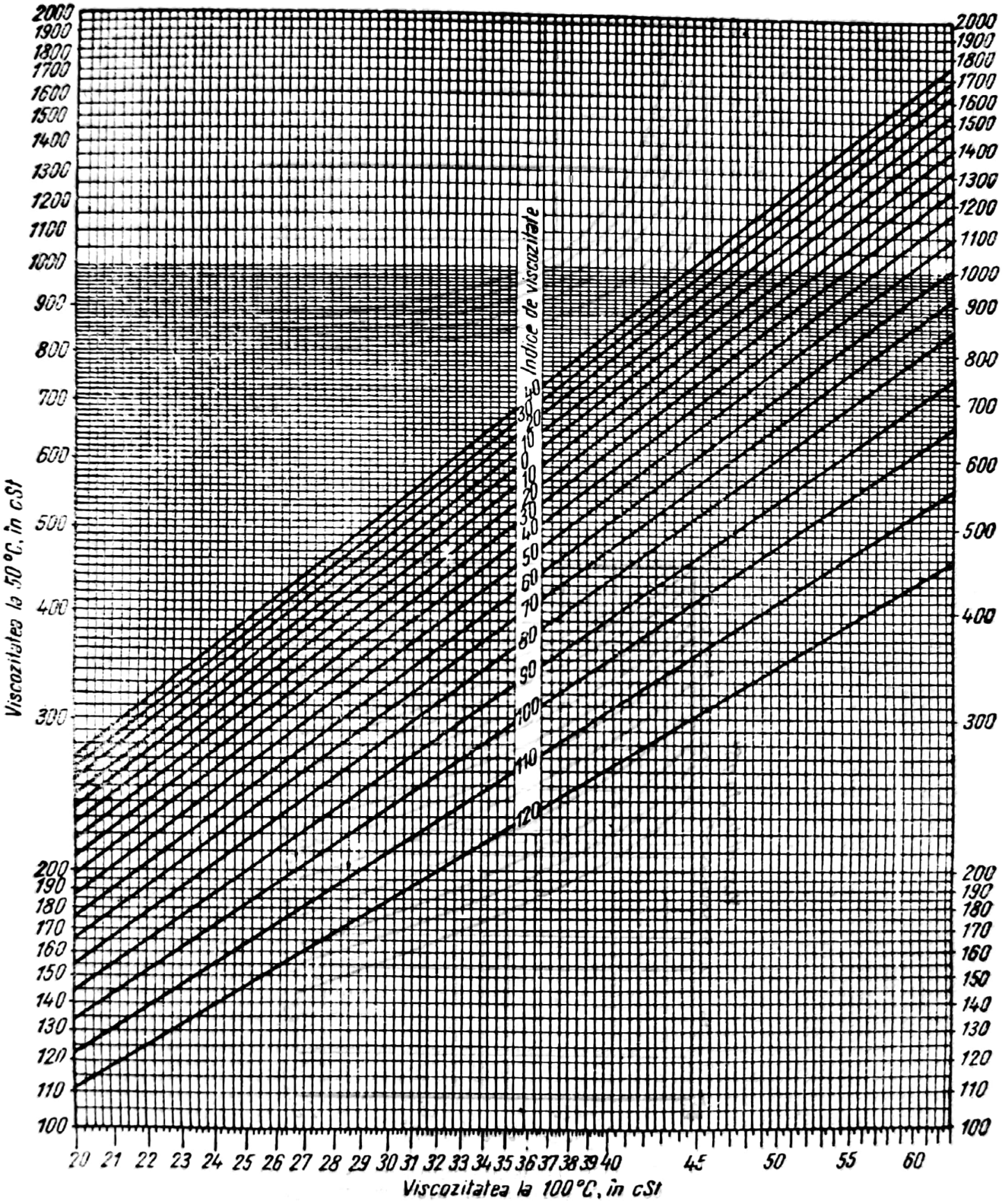


Fig. 27. Diagrama indicilor de viscozitate ai uleiurilor viscoase ($\nu_{100°C}$ = 20 — 65 cSt), în funcție de viscozitatea la 50 și la 100°C.

Scanned with OKEN Scanner

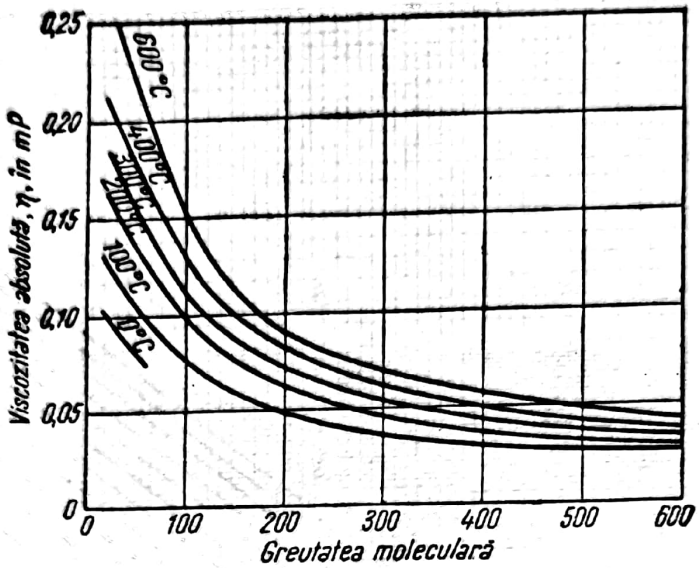


Fig. 28. Variaţia cu temperatura a viscozităţii dinamice a gazelor şi a vaporilor de hidrocarburi.

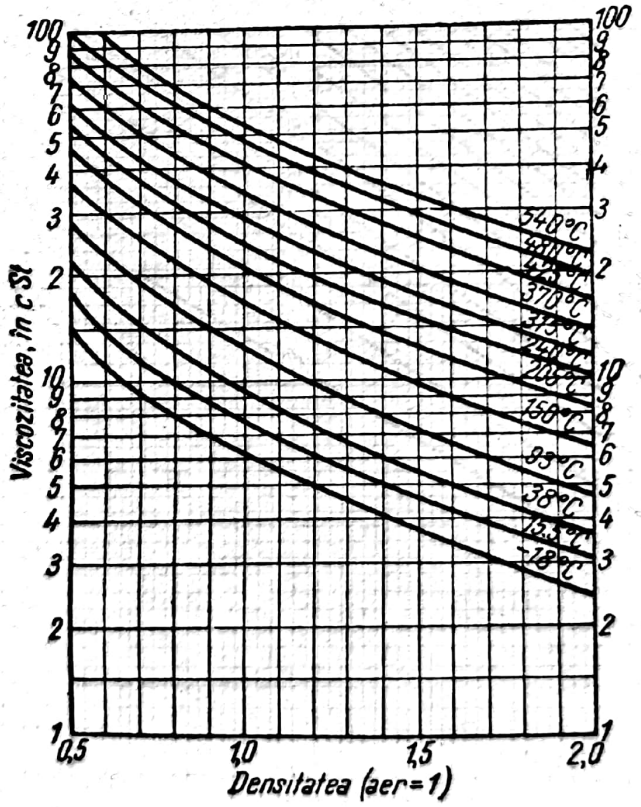


Fig. 29. Variaţia cu temperatura a viscozităţii cinematice a vaporilor de hidrocarburi şi a gazelor.

Cazurile frecvente întîlnite în tehnica prelucrării şi a utilizării ţiţeiului în care trebuie să se ţină seamă de influenţa tensiunii superficiale, sînt:

Tensiunea superficială a ţiţeiului şi a fracţiunilor sale faţă de aer, gaze sau vapori. În aceste cazuri, tensiunea superficială poate fi exprimată prin constanta de capilaritate α, care este numărul de miligrame de lichid suportate de 1 mm linie de contact cu un perete vertical (de obicei, în aparate în care se folosesc, ca mijloc de observaţie, fenomenele de capilaritate).

Determinarea se face cu tensiometrul sau cu stalagmometrul; în cazul folosirii acestuia din urmă, se poate determina direct valoarea constantei de capilaritate prin măsurarea greutăţii g a picăturilor de lichid de cercetat şi a greutăţii g_1 a picăturilor de apă, din relaţia:

$$\alpha = 7{,}54 \frac{g_1}{g}. \qquad (18)$$

Valoarea tensiunii superficiale γ a hidrocarburilor şi a fracţiunilor de ţiţei (tabela 56) variază între 10 şi 35 dyn/cm. Ea creşte cu greutatea moleculară şi este mai mare la hidrocarburile nesaturate şi ciclice decît la cele parafinice. La o aceeaşi hidrocarbură sau fracţiune, tensiunea superficială scade cu creşterea temperaturii.

Cunoaşterea valorilor tensiunii superficiale a fracţiunilor de ţiţei este necesară, în deosebi, la calculele talerelor din coloanele de fracţionare şi la curgerea fluidelor.

Tensiunea interfacială între lichide nemiscibile. Studiul acestui caz are aplicaţie la cercetarea emulsiilor de ţiţei cu apă şi a emulsiilor de uleiuri de uns cu apă[1]).

Posibilitatea formării emulsiilor depinde de valoarea tensiunii interfaciale, dar stabilitatea lor este determinată de prezenţa *emulgatorilor*, care sînt substanţe polare, mai totdeauna în stare coloidă, şi care provoacă, la suprafaţa de contact dintre cele două lichide, o coborîre a tensiunii interfaciale[2]).

Determinarea valorii tensiunii interfaciale se face cu un stalagmometru special[3]). Pentru sistemul fracţiuni de ţiţei: apă, valoarea tensiunii interfaciale este cu mult mai mare decît a tensiunii superficiale (tabela 57) şi în general, este influenţată mai mult de natura chimică a substanţelor, decît de parametrii fizici.

Tensiunea interfacială între fracţiuni de ţiţei şi solide. Acesta este cazul ungerii maşinilor.

e) Adsorbţia. Ţiţeiul care — după ce a fost separat de gazele şi de vaporii ce se degajă la trecerea lui de la presiunea de zăcămînt la presiunea atmosferică, cum şi de apa de zăcămînt — este adus în rafinărie spre a fi prelucrat, nu este un lichid omogen. Substanţele organice din care este compus, adică hidrocarburile şi compuşii cu oxigen, cu sulf şi cu azot nu se găsesc într-o stare de perfectă soluţie; substanţele complexe macromoleculare sărace în hidrogen, carboidele, au o solubilitate foarte redusă, şi lucrări recente au stabilit că o parte din ele se află în masa ţiţeiului în stare de suspensie coloidă; tot astfel, şi o parte din hidrocarburile parafinice superioare, în special din cele care formează ceara de petrol.

[1]) Ulei de turbine, uleiuri de strung.
[2]) Sisteme cu trei componenţi, v. mai departe „Adsorbţia".
[3]) Aparatul Dimmie.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 56. Tensiunea superficială a unor hidrocarburi și fracțiuni de țiței față de aer sau de vaporii proprii [1]

Substanța	Tensiunea superficială γ, în dyn/cm, la temperaturile, în °C									
	10	20	40	60	80	110	160	190	260	315
Metil-butan [2]	14,6		11,5							
n-Hexan [2]	19,4		16,3	14,2						
n-Octan [2]	22,9		19,8	17,9						
2,5-Dimetil-hexan [3]						11,5				
3,3-Dietil-pentan [2]	24,0		21,2	19,3						
n-Decan [3]							10,7			
2,5-Dietil-hexan [2]	23,1		20,4	18,6						
n-$C_{26}H_{54}$							10,9			
n-$C_{60}H_{122}$								19,8		
Ciclohexan	26,1		22,5	20,1						
Benzen [2]	30,3	28,9	26,2	23,7						
Toluen [2]	29,6	27,4	26,1	23,8						
o-Xilen [2]	31,2		27,9	25,7						
m-Xilen [2]	30,0		26,7	24,5						
p-Xilen [2]	29,1		26,1	24,1						
Etil-benzen [2]	30,2		26,2	23,5						
Naftalină					32,2					
Gazolină		9,0								
Benzină (de distilare)		18—20								
Benzină de cracare termică		14—18								
Petrol		22—26								
Motorină		24—28								
Ulei greu (4,2°E/100°C) [3]									16,4	12,5
Ulei pentru cilindri (6,5°E/100°C) [3]									17,0	14,4

1) v. și Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1846.
2) Valori stabilite de Irisov și Paniutin.
3) Valori stabilite față de vaporii proprii.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 57. Tensiunea interfacială a unor sisteme hidrocarburi:apa

Substanţa	Tensiunea interfacială, în dyn/cm				Substanţa	Tensiunea interfacială, în dyn/cm			
	10°C	20°C	25°C	40°C		10°C	20°C	25°C	40°C
n-Hexan	51,2			50,5	Benzină . . .		48,2		
n-Heptan . . .		50,4			Petrol rafinat .			48,6	
n-Octan	51,0	50,8		49,6	Ulei de fuse .			51,3	
Hexadecen . .			50,2		Ulei mediu . .			53,7	
Benzen	35,6	35,0	34,7	33,8	Ulei greu . . .			47,3	
Toluen			36,0						

Dar, afară de aceasta, mai există şi o altă neomogenitate, provocată de apa de zăcămînt, mai totdeauna sărată, care este emulsionată în ţiţei. Se întîlnesc emulsii oleofile cu apa ca fază dispersată, cum şi emulsii hidrofile, în care se găsesc sisteme complexe, cu particule coloide sau chiar supracoloide de apă sărată, în care sînt cuprinse, la rîndul lor, emulsii cu microparticule de ţiţei.

Toate aceste stări coloide complexe, în care sînt suprapuse mai totdeauna emulsii de tipuri diferite, suspensii şi chiar spume, sînt sisteme eterogene, cu cel puţin trei componenţi; pe lîngă cele două substanţe, care constituie structura de bază a sistemului coloidal, se află una sau mai multe substanţe, adsorbite la suprafaţa de contact a celorlalte două.

Adsorbţia, care este fenomenul de concentrare a unor particule de substanţă *C*, dispersate molecular sau coloidal în masa unei substanţe (fluide) *A*, la suprafaţa de contact a acesteia cu substanţa *B* (v. şi Manualul inginerului chimist, vol. IV, p. 1151), există în ţiţeiuri şi se produce la prelucrarea lor, într-o măsură foarte variabilă, după natura chimică a componenţilor lor.

Concentrarea componentului *C* se datoreşte tendinţei de orientare polară a moleculelor sale şi (sau) fenomenelor exoterme de umectare; toate aceste fenomene sînt selective, deoarece se adsoarbe componentul cu cel mai mare moment polar, sau care degajă cea mai mare cantitate de căldură de umectare.

Adsorbţia în sisteme lichid-lichid. Astfel de cazuri de adsorbţie se întîlnesc în emulsiile ţiţei-apă sărată, ca şi în unele operaţii de rafinare a unor amestecuri de hidrocarburi-soluţii apoase.

La suprafaţa de contact a celor doi componenţi de bază emulsionaţi apare componentul adsorbit, emulgatorul. În cazul emulsiilor naturale de ţiţei, emulgatorul este format din săpunuri naftenice şi din fenolaţi de Ca, Mg, Al, răşini şi asfaltene. Cum toate aceste substanţe sînt, practic, insolubile în apă, dar parţial solubile sau uşor dispersabile în ţiţei, şi cum au o grupă polară cu moment apreciabil, ele determină formarea unor emulsii oleofile. Astfel se explică existenţa aproape exclusivă a emulsiilor naturale de tipul *apă în ţiţei*.

Ca emulgatori se comportă şi argilele umectate, gelurile de hidroxid de aluminiu şi, uneori, de hidroxid fero-feric, formînd pelicule voluminoase

de adsorbţie, care dau emulsiilor o stabilitate deosebit de mare. De asemenea, în peliculele de adsorbţie se găsesc adeseori şi gaze dispersate coloidal sub formă de spume.

Înlăturarea din ţiţei a apei sărate se poate face numai după rezolvarea emulsiei, ceea ce presupune înlăturarea peliculei protectoare de emulgator. Mijloacele folosite în acest scop depind, deci, de natura lui chimică.

Deşi nu există o legătură directă între natura emulsiilor şi tipul de ţiţei, s-a observat că ţiţeiurile neparafinoase conţin mai totdeauna emulsii mult mai uşor de rezolvat decît emulsiile din ţiţeiurile parafinoase. Acest fapt se explică prin prezenţa acizilor naftenici în proporţie mare, în ţiţeiurile neparafinoase, în care emulgatorul este format mai ales din săpunuri naftenice de Ca, Mg, Al, care sînt uşor de înlăturat (schimbare de bază, anihilarea momentului polar şi alte mijloace chimice şi fizice).

Dimpotrivă, ţiţeiurile parafinoase nu conţin de obicei decît cantităţi reduse de acizi naftenici, din care cauză emulgatorii sînt constituiţi din hidroxizi puternic umectaţi, care formează pelicule groase şi, deci, stabile.

În cazul cînd emulgatorul (de exemplu, naftenaţi de sodiu) este solubil în apă, emulsia care se poate forma este inversă: ulei în apă. Astfel de emulsii se produc în mod nedorit, la spălările fracţiunilor de lampante şi de uleiuri cu leşii de sodiu (rafinare alcalină).

Adsorbţia în sisteme lichid-solid. În aceste cazuri, moleculele polare din lichid se orientează cu grupul polar spre particula solidă, adsorbţia fiind selectivă datorită aceloraşi cauze ca şi în cazul sistemelor lichid-lichid.

Această proprietate este folosită la rafinarea fracţiunilor de ţiţei, din care, cu ajutorul unor medii adsorbante active (poroase, cu suprafaţă mare de contact) se extrag anumiţi componenţi polari, În acest scop se folosesc argilele poroase (silicaţi de aluminiu hidrataţi), gelurile de silice, cărbunele activ etc.

Datorită momentului polar mare pe care-l au hidrocarburile aromatice şi cele ciclice nesaturate în raport cu hidrocarburile parafinice, cicloparafinice nesubstituite, se poate folosi capacitatea de adsorbţie selectivă a acestor medii, pentru a separa cele două grupe de hidrocarburi. Silicagelul granulat are o astfel de acţiune la temperatura camerei; desorbţia se poate face la circa 300—350°C. Viteza de adsorbţie este foarte mică şi, de aceea,această metodă de fracţionare nu poate fi industrializată, dar ea serveşte ca o metodă foarte eficace de laborator.

Argilele poroase sînt folosite la separarea răşinilor, a acizilor naftenici şi a asfaltenelor din fracţiunile medii şi grele din ţiţei (uleiuri de uns, izolatoare, medicinale etc.); adsorbţia se face în condiţii optime la 180—250°C. Desorbţia este practic imposibil de realizat, din cauza viscozităţii şi a polarităţii mari a componenţilor adsorbiţi; din această cauză, regenerarea mediului adsorbant se face prin arderea adsorbitului.

Adsorbţia în sisteme solid-gaz (vapori). Aceste cazuri sînt similare cu cele anterioare, cu deosebirea că substanţa din care urmează să se separe, prin adsorbţie, anumiţi componenţi, se află în stare de vapori.

Adsorbţia are, în acest caz, o selectivitate foarte mare, deoarece fenomenul fiind însoţit de condensarea vaporilor, căldura de umectare este considerabil mărită prin degajarea căldurii latente de vaporizare. Aceasta face ca separarea să se producă nu numai între substanţe mai mult sau mai puţin polare, dar chiar între substanţe cu aceeaşi polaritate sau cu polaritate nulă (de exemplu, parafine, cicloparafine).

Scanned with OKEN Scanner

Această proprietate stă la baza procedeului de adsorbţie selectivă, cu cărbune activ, a gazolinei (C_4, C_5, C_6,...) din gazele de sondă. Separarea se datoreşte diferenţelor de căldură degajată la adsorbţie (căldură de adsorbţie):

Bioxid de carbon	7 500 kcal/kmol
Metan	5 480 kcal/kmol
Etan	6 300 kcal/kmol
Propan	8 000 kcal/kmol
n-Butan	8 400 kcal/kmol
n-Pentan	11 680 kcal/kmol

Adsorbţia se face cu cărbune activ la rece (maximum 50°C) şi, preferabil, cu răcire continuă. Desorbţia se produce la cald (120—200°C), prin injecţie de abur.

În mod analog se pot separa cicloolefinele şi ciclodienele din benzinele de cracare (rafinare în stare de vapori), folosind ca mediu adsorbant argile poroase. În acest caz, operaţia se face continuu, deoarece desorbţia se produce de la sine, şi mediul adsorbant se regenerează fără întrerupere. Vaporii de benzină încărcaţi cu hidrocarburi nesaturate foarte polare trec prin straturi de argilă activă, în care hidrocarburile liniare nesaturate se adsorb la o temperatură de 180—220°C; condensarea acestor hidrocarburi în porii argilei provoacă urcarea locală a temperaturii la 320—350°C, ceea ce duce la polimerizarea lor şi, prin aceasta, la reducerea polarităţii lor şi apoi la desorbţia polimerilor formaţi.

Alte fenomene şi alte proprietăţi superficiale ale fracţiunilor de ţiţei, cum sînt onctuozitatea, polarizarea prin adsorbţie, formarea de pelicule rezistente, nu interesează combustibilii lichizi, ci tehnica ungerii, şi de aceea nu sînt descrise în prezenta secţiune.

ς **Schimbarea de stare solid-lichid.** Ţiţeiurile şi unele din fracţiunile lor pot avea, în domeniul frigului natural (pînă la circa —70°C), stări rigide propriu-zise sau numai aparent solide. Complexitatea amestecurilor, datorită naturii chimice diferite a numeroaselor clase de substanţe şi omologilor dintr-o aceeaşi clasă, face ca stările fizice reale să fie modificate prin influenţe reciproce: dizolvări, macrodispersiuni, adsorbţie, cristalizări izomorfe etc.

La temperaturi joase (sub 0°C), fluiditatea ţiţeiurilor scade treptat cu temperatura, ajungînd la stări vîscoase, semisolide. Ţiţeiurile parafinoase devin consistente, cu aspect de pastă neomogenă; această stare pseudosolidă se datoreşte amestecului eterogen de cristale de hidrocarburi parafinice liniare şi arborescente, de asfalturi semisolide şi de suspensii coloide de hidrocarburi solide amorfe, amestec care cuprinde în masa lui, ca într-o reţea, hidrocarburile rămase în stare lichidă. Din această masă eterogenă se separă, uneori, cînd se produce o creştere înceată a temperaturii, o masă ceroasă de cristale de cerezină.

Ţiţeiurile neparafinoase, care au fost numite astfel în mod empiric, deoarece la rece nu separă cerezină şi nu se transformă în masa afînată de hidrocarburi parafinice cristalizate, au un conţinut redus de substanţe cristalizabile, care, însă, în această concentraţie scăzută, sînt solubile în masa de hidrocarburi lichide.

Starea fizică a fracţiunilor distilate este mai uşor de definit. Benzinele, la temperaturi sub 0°C, pînă la circa —60°C, sînt lichide, afară de cazul cînd conţin benzen, toluen şi omologi în proporţie mare (peste 10%) şi cînd, începînd de la — 50°C, apare în masa lichidă o turbureală, datorită separării de cristale microscopice de hidrocarburi aromatice.

Scanned with OKEN Scanner

Petrolurile de motoare conţin uneori hidrocarburi congelabile, ceea ce nu împiedică însă folosirea lor, deoarece ele sînt în prealabil încălzite. Fracţiunea de petrol folosită drept combustibil de turboreactoare nu trebuie să conţină hidrocarburi aromatice, pentru acelaşi motiv ca şi benzina de avion.

Starea fizică a motorinelor şi a uleiurilor uşoare[1]) se datoreşte unor fenomene mai complicate, din cauza prezenţei hidrocarburilor parafinice cristalizabile.

Fracţiunile care conţin hidrocarburi parafinice liniare se turbură prin răcire; treptat, se formează macrocristale în toată masa lichidă, care, la o anumită temperatură, îi dau consistenţe de terci neomogen, şi o împiedică să curgă[2]), deşi o mare parte din substanţă este indiscutabil lichidă.

Această stare, care nu corespunde solidificării motorinei sau a hidrocarburilor parafinice şi naftalenice din motorină, reprezintă un amestec anumit de lichide vîscoase (uleiuri naftenice sau nafteno-aromatice) şi de cristale de hidrocarburi parafinice sau chiar de nafteno-parafinice), care, la această temperatură, încetează de a mai fi solubilă în masa lichidă, şi se precipită.

Temperatura la care se produce această stare este cu atît mai înaltă, cu cît concentraţia de hidrocarburi parafinice în uleiuri nafteno-aromatice este mai mare şi greutatea lor moleculară este mai mare (tabela 58).

Tabela 58. Temperatura de topire a hidrocarburilor parafinice liniare

Hidrocarbura	Temperatura de fierbere, în °C	Temperatura de topire, în °C	Hidrocarbura	Temperatura de fierbere, în °C	Temperatura de topire, în °C
$C_{10}H_{22}$	174,0	—29,7	$C_{22}H_{46}$	224/14 mm col. mercur	44,4
$C_{11}H_{24}$	195,8	—25,6	$C_{23}H_{48}$	380	47,4
$C_{12}H_{26}$	216,2	— 9,6	$C_{24}H_{50}$	393	51,1
$C_{13}H_{28}$	234,0	—6,0	$C_{25}H_{52}$	283/40 mm col. mercur	53,3
$C_{14}H_{30}$	251,0	+ 5,5	$C_{26}H_{54}$	262/15 mm col.mercur	57,0
$C_{15}H_{32}$	268,0	10,0	$C_{27}H_{56}$	270/15 mm col.mercur	60,0
$C_{16}H_{34}$	280,0	18,1	$C_{28}H_{58}$	317/40 mm col.mercur	61,6
$C_{17}H_{36}$	303,0	22,0	$C_{29}H_{60}$	347/40 mm col.mercur	64,0
$C_{18}H_{38}$	308,0	28,0	$C_{30}H_{62}$	235/1 mm col. mercur	66,0
$C_{19}H_{40}$	330,0	32,0	$C_{31}H_{64}$	302/15 mm col. mercur	68,4
$C_{20}H_{42}$	344,0	36,4	$C_{32}H_{66}$		68,9
$C_{21}H_{44}$	215/15 mm col. mercur	40,4	$C_{33}H_{68}$		71,1

[1]) Uleiuri uşoare sînt considerate fracţiunile cu viscozitatea, la 50°C, de cel mult 8°E.
[2]) v. STAS 39-49. Punct de congelare. Există şi alte probe curente pentru determinarea stării fizice ca, de exemplu, punctul de curgere.

Scanned with OKEN Scanner

În uleiurile medii şi în cele grele, starea fizică la trecerea de la lichid la solid este mai greu de definit, deoarece la răcire se formează amestecuri eterogene compuse din:

— substanţe solide macrocristaline în formă de solzi (hidrocarburi parafinice liniare, omologi ai naftalinei, antracen, fenantren şi alte hidrocarburi aromatice policiclice);

— substanţe solide microcristaline aciculare, cu aspect sidefos (hidro-

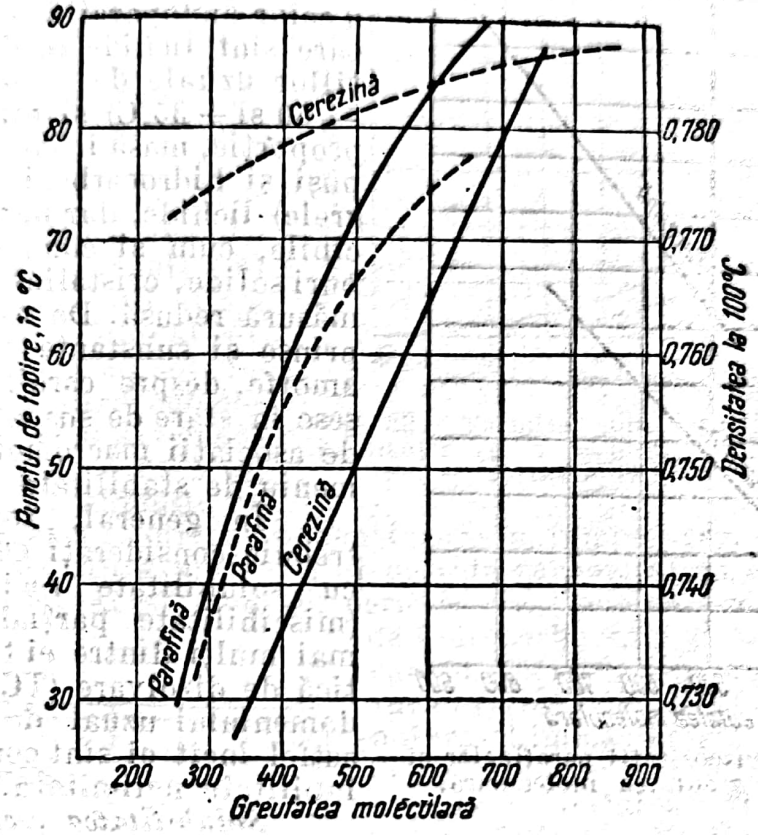


Fig. 30. Variaţia punctului de topire şi a densităţii parafinelor şi cerezinelor, cu greutatea moleculară.

carburi izoparafinice, hidrocarburi mixte cicloparafino-parafinice);

— substanţe lichide vîscoase (hidrocarburi cicloparafinice şi hidrocarburi mixte, cu caracter predominant ciclic).

Aceste substanţe pot fi separate prin filtrare şi după o dizolvare a uleiurilor în antisolvenţi ai substanţelor solide: propan, butan, derivaţi cloruraţi ai metanului şi etanului, alcooli inferiori, cetone etc.

Între aceste trei grupe de substanţe nu există o limită netă de demarcaţie, existînd substanţe intermediare cu caracteristici comune. Totuşi, se face o distincţie, după proprietăţile fizice, între amestecul de hidrocarburi parafinice numit „parafină" şi cel de izoparafinice şi de alte cîteva hidrocarburi mixte cicloparafino-parafinice[1]), numit „cerezină"; la acelaşi interval de fierbere, punctul de topire, greutatea moleculară şi viscozitatea cerezinei sînt mai mari decît ale parafinei corespunzătoare (fig. 30 şi 31).

[1]) Sachanen a constatat prezenţa unor astfel de hidrocarburi cu caracter izoparafinic predominant în cerezina din ţiţeiuri de Baku.

Alte substanţe consistente din ţiţeiuri sînt fracţiunile brune şi cele negre, „asfaltul", care nu sînt propriu-zis solide, ci sînt lichide foarte vîscoase (lichide rigide).

η) **Solubilitatea.** Privit din punctul de vedere al sistemelor de faze, ţiţeiul are o constituţie foarte complicată; el poate fi considerat ca o soluţie lichidă, formată din masa fluidă a hidrocarburilor parafinice inferioare (C_5... C_9), liniare şi ramificate şi a celor cicloparafinice mononucleare, care sînt lichide în domeniul variaţiilor uzuale de temperatură (între — 50 şi + 35°C) şi miscibile în orice proporţie, masă în care se găsesc compuşi şi hidrocarburi (uşoare, medii, grele) lichide, dar numai parţial miscibile, cum şi compuşi şi hidrocarburi solide, cristaline, solubile într-o măsură redusă. De asemenea sînt cuprinse şi substanţe complexe solide amorfe, despre care se ştie că se găsesc în stare de suspensii coloide sau de asociaţii macromoleculare, cu domeniu de stabilitate redus.

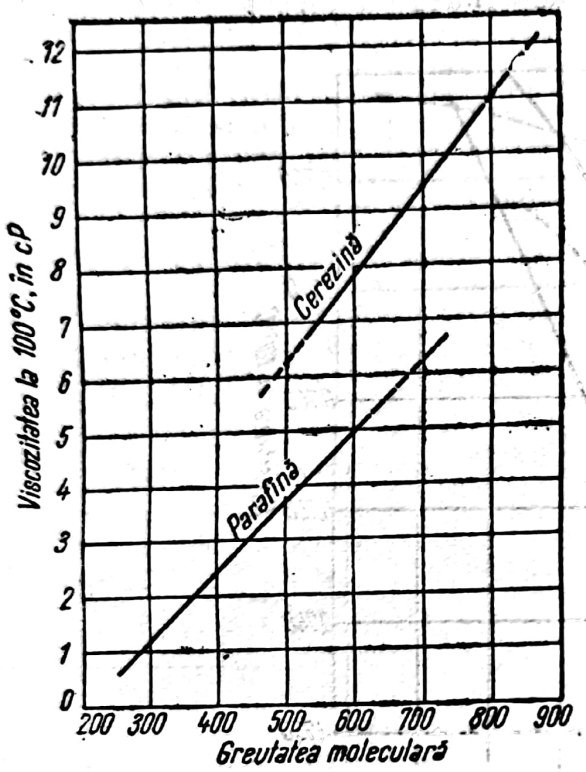


Fig. 31. Variaţia viscozităţii parafinelor şi cerezinelor, cu greutatea moleculară.

În general, toţi componenţii trebuie consideraţi că sînt dintre cei cu solubilitate reciprocă limitată (miscibilitate parţială), dar la cei mai mulţi dintre ei temperatura critică de dizolvare (TCD) este în afara domeniului uzual de temperatură[1]), astfel încît ei sînt consideraţi cu solubilitate nelimitată.

Solubilitatea reciprocă a componenţilor ţiţeiului. Variaţiile de temperatură schimbă starea fizică a componenţilor şi, prin răcire, unii dintre ei (de exemplu, hidrocarburile parafinice şi aromatice superioare), cu punctul de topire peste temperatura amestecului, se separă din masa lichidă. Cazurile cele mai frecvente sînt cele ale hidrocarburilor parafinice (parafine şi cerezine), care provoacă congelarea păcurii, a motorinelor, a uleiurilor. Solubilitatea unei hidrocarburi parafinice cu punctul de topire la + 50°C, în diverse fracţiuni parafinice lichide din ţiţei, este arătată în fig. 32. Fracţiunile solvent sînt definite prin greutatea lor moleculară. Se constată că solventul optim este fracţiunea C_6.

În fig. 33 se arată variaţia solubilităţii hidrocarburii parafinice cu p.t. = 55°C în fracţiuni de ţiţei, în funcţie de temperatură.

Solubilitatea hidrocarburilor parafinice superioare (solide) în fracţiuni de ţiţei creşte cu creşterea temperaturii, pînă la temperatura egală cu punctul

1) TCD este temperatura minimă la care, într-un sistem de doi componenţi lichizi, există o singură fază (faza lichidă); ea este temperatura sub care începe să se producă o separare a celor doi componenţi. Pentru fiecare proporţie a celor doi componenţi există o anumită temperatură critică de dizolvare; curba care uneşte TCD a tuturor amestecurilor, de la 100% *A* + 0% *B* pînă la 0% *A* + 100% *B* se numeşte *curba solubilităţilor reciproce.*

de topire a hidrocarburilor parafinice; de aici înainte, solubilitatea reciprocă este nelimitată. Cu cît punctul de topire este mai jos (greutatea moleculară este mai mică), cu atît solubilitatea la o aceeași temperatură este mai mare.

Solubilitatea hidrocarburilor parafinice crește cu scăderea densității fracțiunii de țiței.

Solubilitatea fracțiunilor de țiței în solvenți străini. Ca solvenți cu miscibilitate nelimitată sînt foarte utilizați: eterul etilic, benzenul și toluenul, sulfura de carbon, cloroformul, tetraclorura de carbon.

Solvenții cu miscibilitate parțială sînt numeroși: alcooli, cetone, aldehide, fenoli și amine aromatice, nitrili ai alcoolilor și eterilor, bioxid de sulf lichid. Aceștia au solubilitatea diferită pentru componenții țițeiului, cum și temperaturi critice mult deosebite, ceea ce face ca, în anumite intervale de temperatură, unii componenți (care au temperatura critică de dizolvare peste temperatura amestecului de hidrocarburi și solvent) să se separe ca o fază distinctă. Acest fenomen permite fracționarea amestecului inițial de hidrocarburi, în grupe de componenți, care se deosebesc între ei prin temperatura critică de dizolvare, adică prin natura chimică; el stă la baza procedeelor de extracție selectivă lichid-lichid.

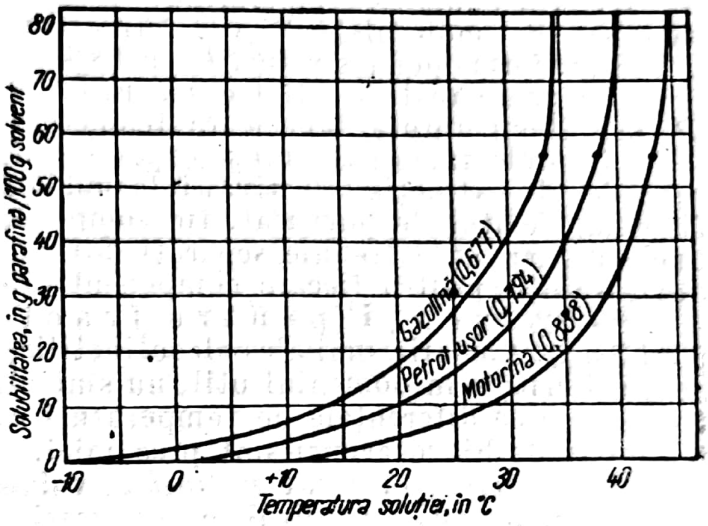


Fig. 32. Variația solubilității unei hidrocarburi parafinice (p. t. = 50°C) în diverse fracțiuni parafinice lichide din țiței.

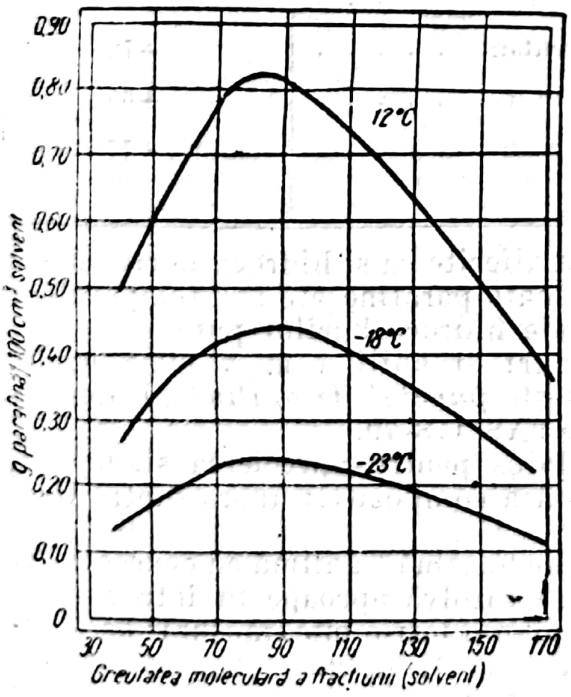


Fig. 33. Variația solubilității unei hidrocarburi parafinice în fracțiuni de țiței, în funcție de temperatură.

Selectivitatea optimă a solvenților se manifestă în diferite domenii de temperatură, astfel încît unii (bioxid de sulf lichid, propan lichid, cetone) sînt folosiți la temperatură joasă, pe cînd alții (fenoli, nitrili, aldehide ciclice) sînt folosiți la temperaturi superioare temperaturii normale.

Selectivitatea diferită a solvenților pentru clasele de hidrocarburi se bazează pe crearea unor echilibre noi în masa amestecului de hidrocarburi, la apariția solventului. Starea fizică ce se creează se explică astfel:

Într-un amestec de doi componenți parțial miscibili, A și P, din care A are un moment polar mai mare decît P, și care se află în fază unică la o temperatură superioară temperaturii critice a amestecului $A+P$, se introduce un solvent S. Dacă acest solvent are

o polaritate accentuată, moleculele lui vor gravita mai mult în jurul moleculelor componentului A, şi vor forma cu ele asociaţii moleculare complexe. Complecşii AS sînt mai solubili în solventul S decît în componentul P, şi, la o anumită temperatură specifică amestecului $A + P + S$, depărtîndu-se de moleculele P, vor forma o nouă soluţie $AS + S$ deosebită de P. Se vor forma două straturi P şi $AS + S$, care se separă după densitate.

Se poate realiza astfel o separare a componentului A de componentul P, la o temperatură superioară temperaturii critice a amestecului $A + P$.

În prelucrarea ţiţeiului se folosesc, într-o măsură din ce în ce mare, procedee de extracţie selectivă, folosind solvenţi pentru a extrage (a dizolva) fie componentul de purificat, fie componentul considerat ca impuritate; în unele cazuri, cînd trebuie separaţi doi componenţi, se folosesc concomitent doi solvenţi, pentru fiecare component cîte unul.

— Solvenţi pentru fracţiuni volatile (benzine, petrol). Alcoolii, mai ales alcoolii etilic, izopropilic şi amilic, deşi au temperaturi critice în domeniul util, nu sînt utilizaţi cu succes ca solvenţi selectivi, deoarece diferenţele de temperaturi critice de dizolvare pentru diferitele clase de hidrocarburi sînt prea mici.

Dimpotrivă, în cazul *anilinei* la volume egale (anilină şi hidrocarburi), temperaturile critice de dizolvare se deosebesc mult, diferenţa dintre ele depăşind 30°C; de exemplu:

Hidrocarburi	TCD la volume egale cu anilina, în C°	Hidrocarburi	TCD la volume egale cu anilina, în C°
Aromatice mononucleare	sub —25	Ciclohexan	+32
Benzen	—29	*Parafine*	69—82
Toluen	—36	*n*-Pentan	+72
Cicloparafine mononucleare	31—49	*n*-Hexan	+69
Ciclopentan . . .	+31	*n*-Decan	+77

Amestecurile de hidrocarburi din clase diferite ca şi hidrocarburile mixte (cicloparafine cu catene liniare lungi, aromato-parafine etc.) au temperaturi critice de dizolvare intermediare celor ale hidrocarburilor pure.

În cazul amestecurilor de hidrocarburi şi anilină în volume egale, temperatura critică de dizolvare se numeşte *punctul de anilină* al amestecului, şi determinarea lui se face după STAS 178-49.

Punctul de anilină este un indice valoros pentru aprecierea şi, uneori, chiar pentru calcularea cu precizie suficientă a compoziţiei unora dintre fracţiunile de ţiţei.

La temperatura normală, în amestecurile benzină+anilină cu concentraţii mari de anilină, hidrocarburile aromatice se dizolvă aproape în întregime în anilină, în timp ce cele parafinice se dizolvă numai într-o mică măsură; acest fenomen face posibilă separarea hidrocarburilor aromatice prin extracţie selectivă.

Separarea mai netă între clase de hidrocarburi se realizează prin dizolvare selectivă cu *bioxid de sulf lichid*[1]).

1) Acest fenomen stă la baza procedeului industrial de extracţie L. Edeleanu.

În modul acesta se realizează o fracţionare în două straturi: stratul inferior, format din bioxid de sulf lichid, în care este dizolvat un concentrat aromatic — extractul — stratul superior format din parafine şi cicloparafine — rafinatul — care cuprinde în mică proporţie bioxid de sulf lichid.

Din benzine, între —20 şi —60° C se pot separa fracţiuni aromatice, cu atît mai pure (mai libere de hidrocarburi cicloparafinice şi parafinice), cu cît temperatura este mai joasă (tabela 59).

Tabela 59. Fracţionarea unei benzine din ţiţei parafinos cu bioxid de sulf lichid (0,772: 93°...127°C; 22% hidrocarburi aromatice)

Temperatura de extracţie, în °C	Extractul			Rafinatul	
	d_{15}	Benzină, în% vol	Hidrocarburi aromatice, în% vol.	Benzină, în% vol.	Hidrocarburi aromatice, în% vol.
—20	0,822	23,6	62,0	76,4	10,5
—25	0,830	21,2	69,2	78,8	9,3
—29	0,834	20,5	73,4	79,5	8,7
—45	0,837	19,7	81,0	80,3	7,3
—60	0,841	18,5	87,0	81,5	6,6

Separarea este mai puţin netă în cazul fracţiunilor mai grele, deoarece, pe de o parte, în acestea sînt prezente hidrocarburi mixte, cu caracteristice echivoce, care face distribuirea lor între cele două straturi mai imprecisă;

Tabela 60. Influenţa temperaturii asupra extracţiei cu bioxid de sulf lichid

Fracţiunea	Din ţiţei parafinos				Din ţiţei neparafinos			
	Petrol, în % vol.	Compoziţia în % vol.			Petrol, în % vol.	Compoziţia în % vol.		
		Hidrocarburi parafinice	Hidrocarburi cicloparafinice	Hidrocarburi aromatice		Hidrocarburi parafinice	Hidrocarburi cicloparafinice	Hidrocarburi aromatice
Fracţiunea iniţială . .	100	74,9	15,6	9,5	100	49,0	19,8	31,2
Extract la —10°C . .	14,8	25,6	11,4	53,0	56,0			
Extract la —20°C . .	12,0	21,2	7,7	71,7	44,5	23,9	12,6	64,5
Extract la —30°C . .	10,2	15,3	5,8	78,9	38,6	16,2	10,0	73,8
Extract la —40°C . .	9,6	10,9	4,8	84,3	36,7	11,8	8,0	80,2
Extract la —50°C . .	9,1	7,6	3,4	89,0	34,0	10,1	6,3	83,6
Extract la —60°C . .		6,7	3,1	90,2		8,9	5,5	85,6
Rafinat la —20°C . .	88,0				54,0	72,0	24,5	3,5
Rafinat la —50°C . .	90,9	82,2	16,2	1,6	66,0	73,0	25,1	1,3

Scanned with OKEN Scanner

pe de altă parte, intervin şi unele hidrocarburi olefinice sau cicloolefinice, care au o polaritate foarte variabilă. Din tabela 60 rezultă că separarea celor doi componenţi antagonici — hidrocarburile parafinice şi aromatice — este cu atît mai netă, cu cît temperatura este mai joasă.

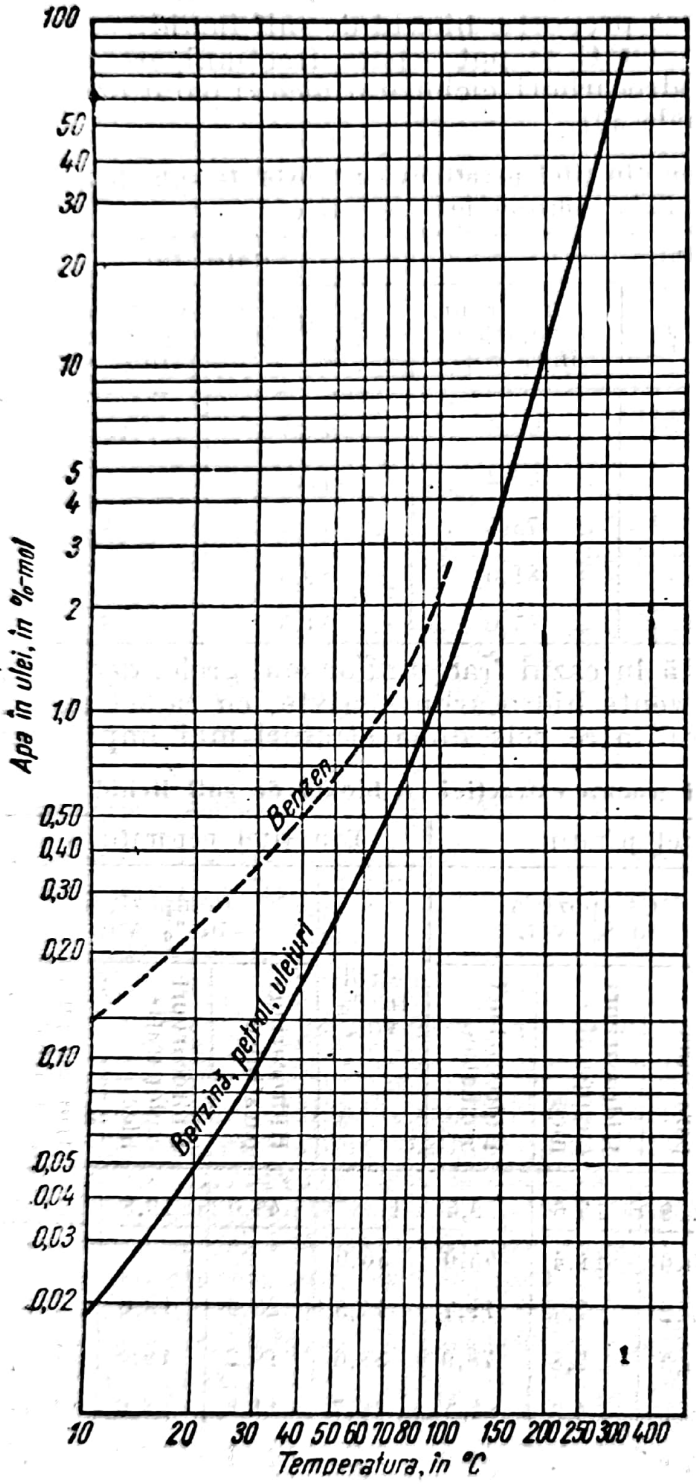


Fig. 34. Variaţia cu temperatura a solubilităţii apei în fracţiuni de ţiţei.

Raportul bioxid de sulf lichid : fracţiunea de ţiţei variază între 0,5:1 şi 2:1 şi trebuie să fie cu atît mai mare, cu cît concentraţia hidrocarburilor aromatice este mai mare.

Un alt dizolvant pentru fracţiuni de benzine şi petrol este *cianura de metil*, care are aceeaşi selectivitate ca şi bioxidul de sulf lichid, dar temperatura optimă este cea normală (între + 20 şi + 40° C).

Un solvent cu proprietăţi excepţionale de selectivitate este *dinitrilul eterului propilic* ($NC-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CN$)[1] substanţă lichidă foarte stabilă pînă la circa 175°C, şi care este practic nemiscibil cu hidrocarburile parafinice (maximum 0,1% hidrocarburi parafinice în dinitril, la 70°C), dar foarte miscibil cu cele aromatice. Cu acest solvent se pot obţine, din benzine, concentrate cu 92—96% hidrocarburi aromatice şi practic libere de hidrocarburi parafinice.

Un solvent eficace şi ieftin pentru hidrocarburile aromatice este *furfurolul*, dar efectul lui nu este atît de puternic ca al nitrilului.

— Solvenţi pentru parafine şi cerezine. Hidrocarburile parafinice superioare sînt greu solubile la temperaturi joase; de aceea, separarea lor se face, de preferinţă, cu antisolvenţi, adică dizolvanţi pentru componen-

[1] d_{30} = 1,04. Indice de refracţie, n_D la 25°C = 1,4392; p.t. = — 26°C, p.f. (5 mm col. mercur) = 155°C; solubilitate în apă: 10% la 25°C; nulă la 64°C.

tul antagonic. Din păcuri şi uleiuri se pot separa parafine şi cerezina, prin insolubilizare la rece în alcooli superiori şi în esterii lor, în cetone, derivaţi cloruraţi ai hidrocarburilor parafinice inferioare (diclor-metan, diclor-etan etc.).

În tehnica fabricării uleiurilor de uns se folosesc, în acest scop, următorii antisolvenţi: acetonă + benzen, metil-etil-cetonă (MEC), propan lichid, diclor-etan.

Solubilitatea parafinei în aceşti solvenţi scade cu creşterea densităţii şi a greutăţii ei moleculare, cu creşterea punctului de topire, dar creşte cu cît temperatura soluţiei este mai înaltă.

— Comportarea faţă de apă. Apa şi hidrocarburile sînt practic nemiscibile; totuşi s-a recunoscut de mult caracterul higroscopic al anumitor uleiuri medii şi grele. S-a determinat solubilitatea reciprocă a acestor substanţe şi s-a constatat că în ţiţei se dizolvă apă în proporţie de cel mult 0,01%. În fig. 34 este reprezentată variaţia cu temperatura a solubilităţii apei în fracţiuni distilate de ţiţei.

Solubilitatea hidrocarburilor în apă depinde de greutatea lor moleculară. La circa 100° C, apa dizolvă 10^{-5} — 10^{-4} % moli de uleiuri.

θ). **Schimbarea de stare lichid-vapori.** Din cauza complexităţii amestecurilor de componenţi din fracţiunile de ţiţei, cele mai multe dintre relaţiile fundamentale volum-temperatură-presiune la gaze şi vapori nu pot fi aplicate la aceste fracţiuni decît în forme adaptate.

De obicei, corecţiile formulelor se fac cu ajutorul unor parametri empirici, cum sînt: temperaturi medii de fierbere, înclinarea curbelor de distilare, factorul de caracterizare etc.

Hidrocarburi pure. Pentru hidrocarburi pure, dintre care cele cu greutate moleculară mică ($C_1 \cdots C_8$) au o importanţă crescîndă atît la prelucrarea ţiţeiului, cît şi în industria petrochimică, parametrii folosiţi la studiul vaporizării, al condensării şi al evoluţiilor simple subcritice sînt acei calculaţi prin formulele de bază şi din determinările practice.

Presiunea (tensiunea) de vapori, se determină prin relaţia generală:

$$\lg p = A - \frac{B}{t + c} \tag{19}$$

în care p este presiunea, exprimată în mm col. mercur, iar A, B şi C sînt constante caracteristice pentru fiecare lichid (v. Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1367). Această relaţie se poate aplica pînă la $p = 1500$ mm col. mercur.

În calculele curente se folosesc însă valori empirice, care oferă totuşi suficientă precizie. În tabela 61 sînt date valorile presiunii de vapori a unor hidrocarburi parafinice $C_2 \ldots C_6$, pentru intervalul 0 — 50° C, exprimate în kgf/cm².

Pentru intervale mai mari de temperatură (între — 180 şi + 140° C) şi de presiune (0,001—420 kgf/cm²) se pot folosi graficele din fig. 35, 36 şi 37.

Pentru intervale mai mari de temperatură (pînă la 400° C) se poate folosi diagrama generală din fig. 38.

Fig. 39 reprezintă amănunţit variaţia presiunii de vapori a hidrocarburilor uşor volatile ($C_5 \ldots C_7$).

În cazul cînd se cunoaşte presiunea de vapori p_1 la o anumită temperatură T_1 (în °K), se calculează presiunea de vapori p_2 la o temperatură T_2 (în °K),

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 61. Presiunea de vapori a hidrocarburilor parafinice inferioare

Temperatura, în °C	Presiunea de vapori, în kgf/cm²						
	Etan	Propan	Izobutan	Butan	Izopentan	Pentan	Hexan
0,0	24,36	4,872	1,813	1,043	0,350	0,245	0,061
1,1	25,06	4,998	1,897	1,085	0,371	0,259	0,064
2,2	25,69	5,131	1,981	1,127	0,392	0,273	0,068
3,3	26,39	5,271	2,072	1,169	0,413	0,287	0,073
4,4	27,09	5,418	2,163	1,218	0,434	0,301	0,077
5,6		5,572	2,254	1,267	0,455	0,315	0,081
6,7		5,740	2,345	1,323	0,476	0,329	0,085
7,8		5,915	2,436	1,379	0,497	0,343	0,090
8,9		6,097	2,527	1,435	0,518	0,357	0,095
10,0		6,286	2,618	1,498	0,539	0,378	0,100
11,1		6,499	2,723	1,561	0,560	0,399	0,105
12,2		6,706	2,800	1,624	0,581	0,420	0,111
13,3		6,930	2,891	1,687	0,602	0,441	0,116
14,4		7,154	2,982	1,757	0,623	0,462	0,122
15,6		7,385	3,073	1,827	0,644	0,483	0,128
16,7		7,623	3,164	1,897	0,672	0,504	0,135
17,8		7,868	3,255	1,967	0,700	0,525	0,142
18,9		8,113	3,346	2,037	0,728	0,546	0,150
20,0		8,358	3,444	2,107	0,756	0,567	0,157
21,1		8,603	3,549	2,177	0,784	0,588	0,166
22,2		8,848	3,654	2,247	0,812	0,609	0,174
23,3		9,100	3,759	2,317	0,847	0,630	0,183
24,4		9,352	3,871	2,394	0,882	0,658	0,193
25,6		9,611	3,983	2,471	0,917	0,686	0,203
26,7		9,877	4,102	2,548	0,959	0,714	0,213
27,8		10,150	4,221	2,625	1,001	0,742	0,225
28,9		10,430	4,347	2,709	1,036	0,770	0,236
30,0		10,717	4,473	2,792	1,085	0,805	0,247
31,1		11,010	4,606	2,884	1,134	0,840	0,259
32,2		11,305	4,739	2,975	1,183	0,875	0,271
33,3		11,606	4,879	3,066	1,232	0,910	0,283
34,4		11,914	5,019	3,164	1,281	0,945	0,296
35,6		12,229	5,159	3,269	1,330	0,987	0,309
36,7		12,544	5,306	3,381	1,379	1,029	0,323
37,8		12,859	5,453	3,493	1,428	1,071	0,338
38,9		13,181	5,607	3,605	1,477	1,113	0,353
40,0		13,510	5,761	3,724	1,526	1,155	0,370
41,1		13,846	5,922	3,850	1,582	1,204	0,386
42,2		14,189	6,083	3,983	1,638	1,253	0,404
43,3		14,539	6,251	4,123	1,701	1,302	0,422
44,4		14,889	6,419	4,270	1,764	1,351	0,440
45,6		15,246	6,594	4,424	1,827	1,400	0,459
46,7		15,610	6,769	4,585	1,897	1,456	0,479
47,8		15,981	6,951	4,746	1,967	1,512	0,499
48,9		16,359	7,133	4,907	2,044	1,568	0,520

Scanned with OKEN Scanner

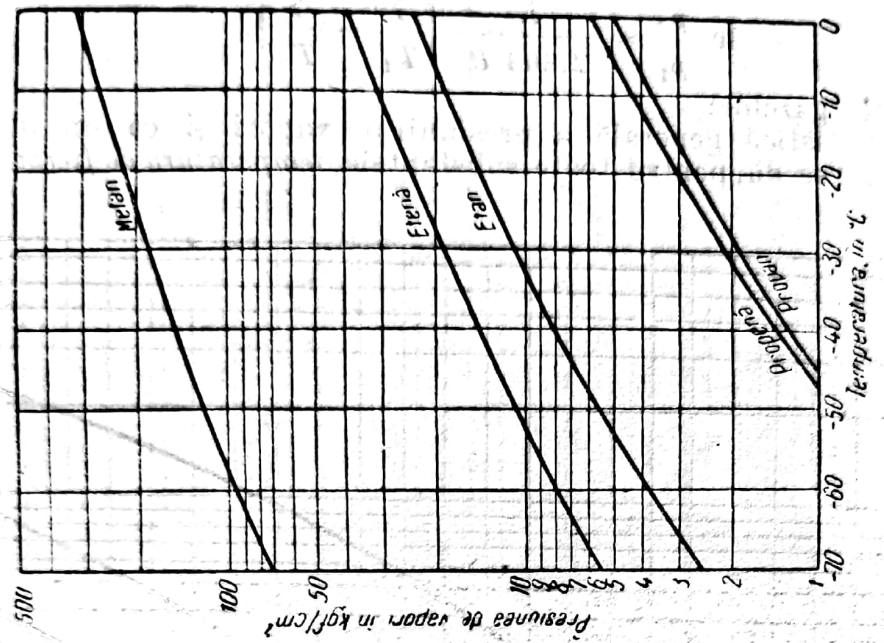


Fig. 36. Presiunea de vapori a hidrocarburilor parafinice $C_1 \ldots C_3$ între —70 și 0°C.

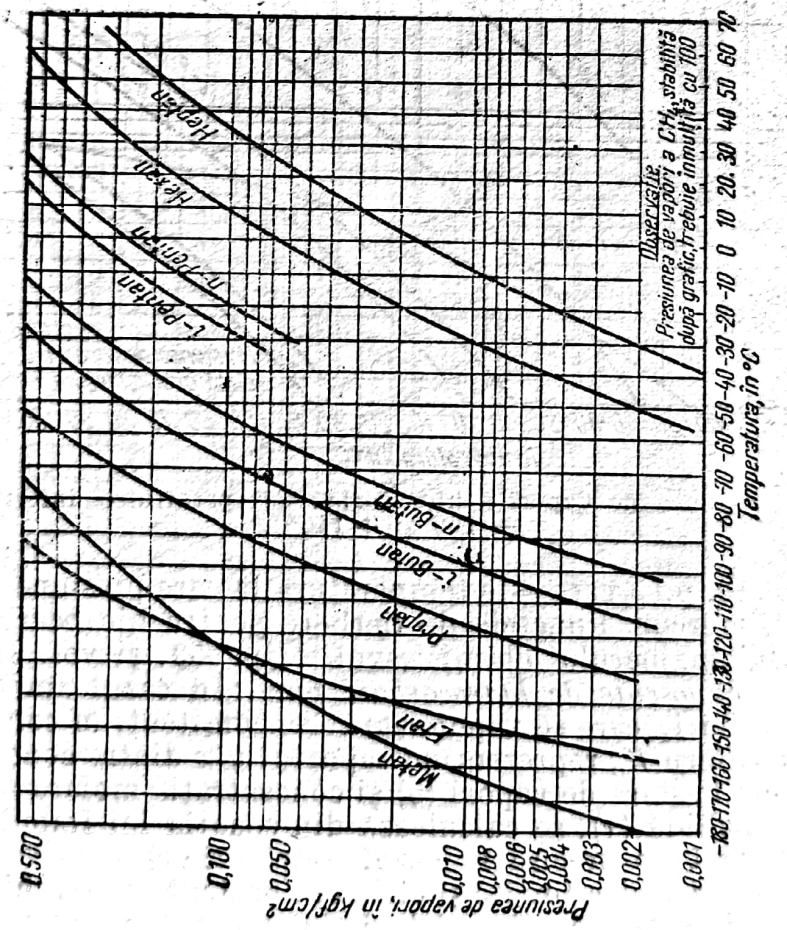


Fig. 35. Presiunea de vapori a hidrocarburilor parafinice inferioare între — 180 și + 70°C.

în funcţie de căldura molară de vaporizare, L_v, cu ajutorul ecuaţiei lui Clapeyron:

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{L_v}{2{,}303\ R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \qquad (20)$$

R fiind constanta gazelor.

Ca o caracteristică generală a presiunii de vapori şi ca un mijloc de orientare relativă se dă, pentru toate substanţele, *temperatura de fierbere* (punct

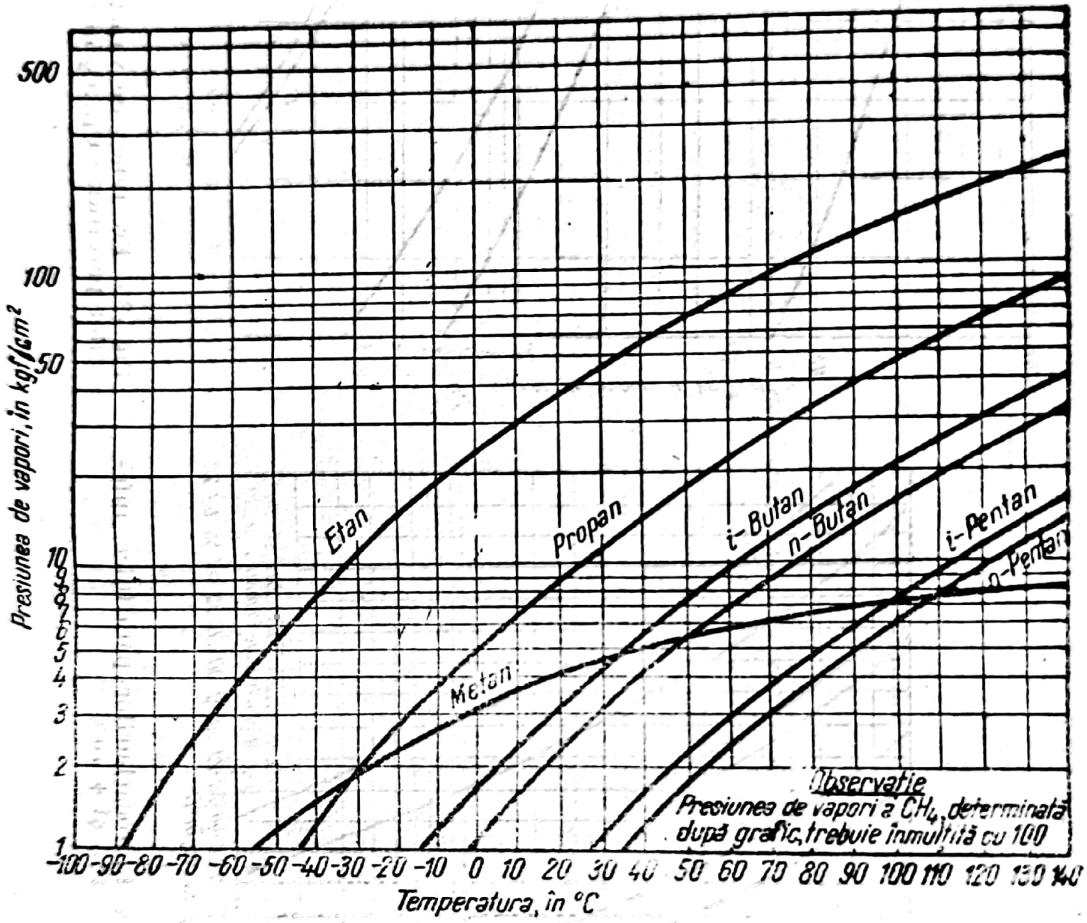


Fig. 37. Presiunea de vapori a hidrocarburilor parafinice inferioare între — 100 şi + 140°C.

normal de fierbere, p.f.) care este temperatura la care presiunea de vapori este de 760 mm col. mercur. Punctele de fierbere pentru hidrocarburile pure sînt date în Manualul inginerului chimist, vol. I, p. 353, şi vol. II, p. 1334.

Amestecuri cunoscute de hidrocarburi pure. În cazul amestecurilor complexe de hidrocarburi, care se vaporizează concomitent, în condiţii subcritice, constanta de echilibru K, reprezentînd raportul y/x dintre concentraţia molară a unui component în stare de vapori (y) şi concentraţia molară a aceluiaşi component în stare lichidă (x), se calculează din ecuaţia lui Raoult. Valorile calculate sînt suficient de precise în cazul hidrocarburilor parafinice inferioare ($C_1 \ldots C_{12}$), al celor olefinice liniare şi ciclice. Constantele de echilibru ale hidrocarburilor aromatice şi ale celor cicloolefinice substituite nu se pot calcula, deoarece aceste hidrocarburi dau între ele, şi cu alte hidrocarburi, amestecuri

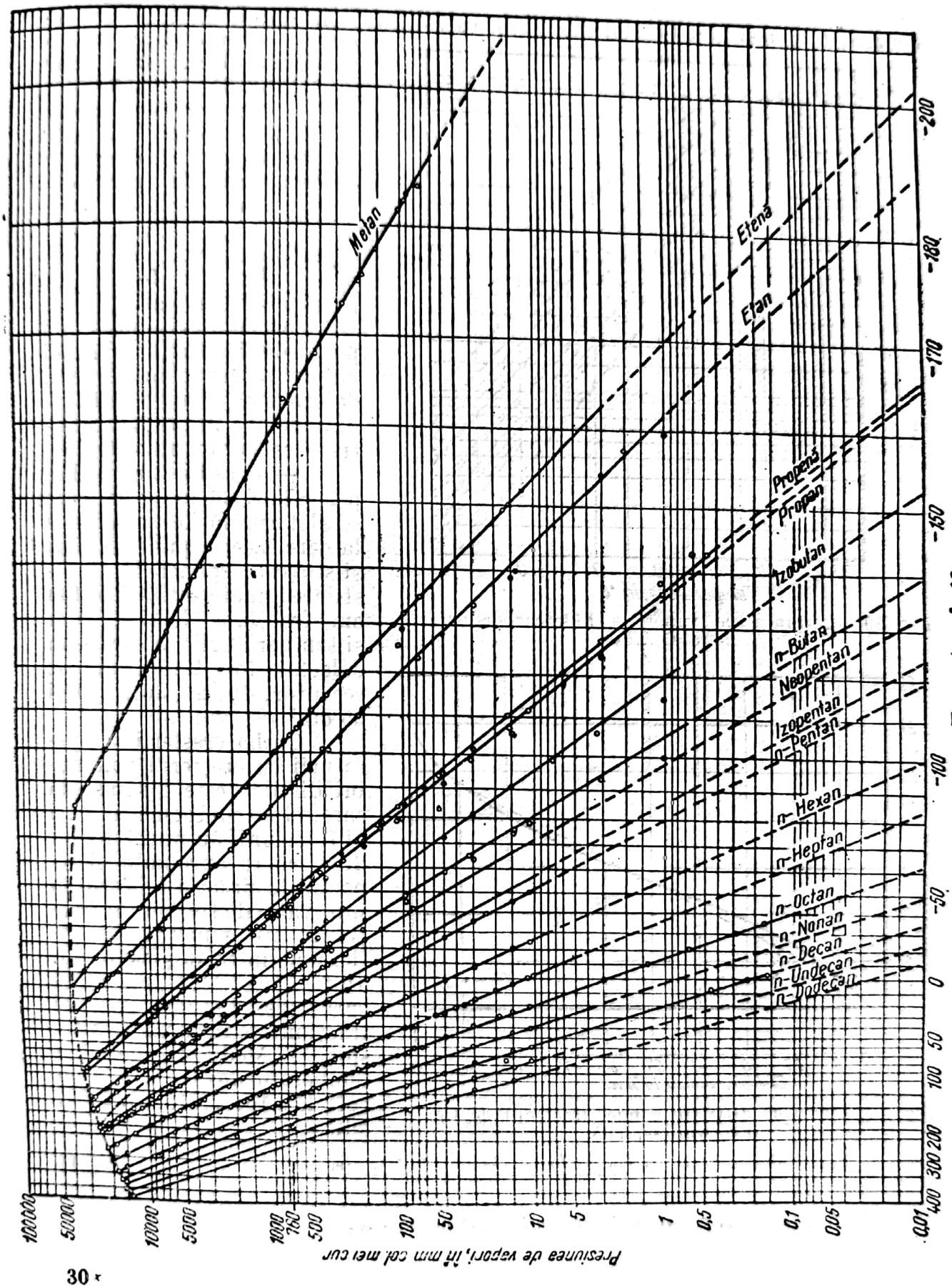


Fig. 38. Variația presiunii de vapori a hidrocarburilor ($C_1 \ldots C_{12}$) cu temperatura, între —180°C și +400°C.

Scanned with OKEN Scanner

azeotrope. S-au determinat empiric valorile constantelor de echilibru pentru benzen, toluen şi metil-ciclohexan. Pentru valorile constantelor de echilibru ale cîtorva hidrocarburi liniare v. Manualul inginerului chimist, vol. IV, p. 995—998.

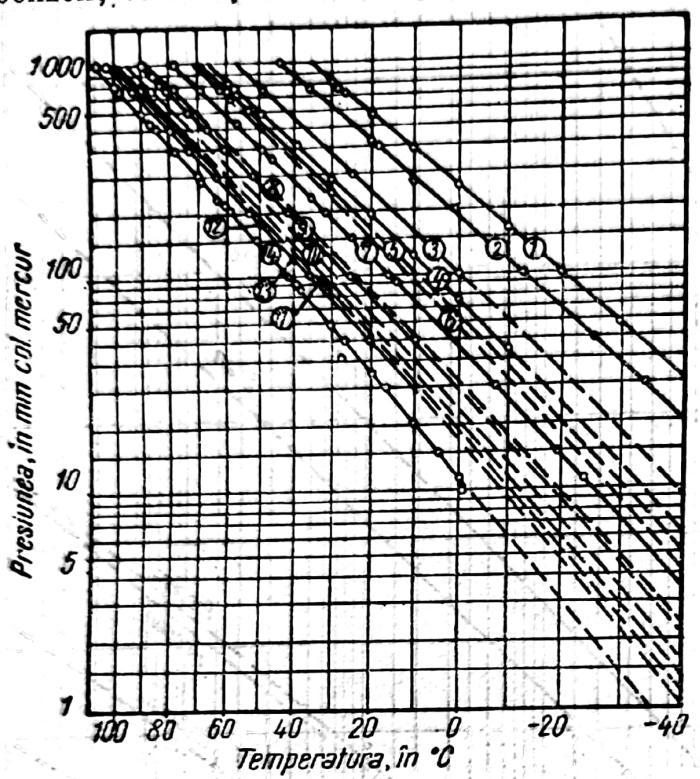


Fig. 39. Presiunea de vapori a hidrocarburilor izomere $C_5...C_7$.

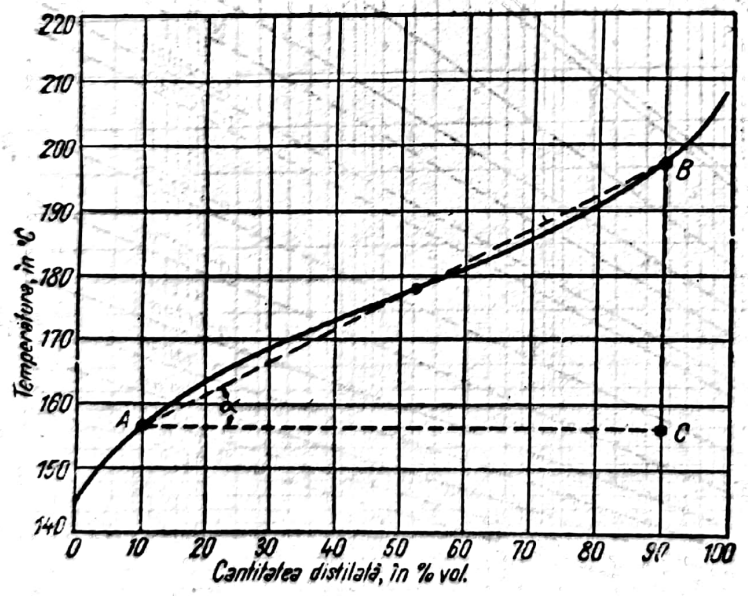


Fig. 40. Curba de distilare a unei fracţiuni de ligroină (white-spirit).

Amestecuri cu componenţi necunoscuţi. În acest caz nu se poate face nici o determinare de parametri prin calcul prealabil; parametrii fizici trebuie determinaţi empiric, direct sau prin calcul, în funcţie de proprietăţi analoge.

Amestecurile nu au un punct de fierbere absolut, ci au un interval de fierbere, determinat printr-o distilare discontinuă în practică; dintre acestea sînt folosite:

— Distilarea după STAS 36-49, prin care se determină temperaturile la care începe (punct iniţial) şi sfîrşeste (punct final) distilarea unei cantităţi de 100 cm^3 fracţiune de ţiţei, cum şi temperaturile la care s-au colectat, în cilindrul gradat receptor, 10, 20, 30,...,90 şi 95 cm^3 (% vol.).

Curba creşterii temperaturii cu creşterea volumului distilat este o sinusoidă care, cînd componenţii puri ai fracţiunii au punctele lor de fierbere apropiate şi repartizate practic uniform în intervalul de fierbere al fracţiunii, are punctul de inflexiune între 40 şi 60% vol. În fig. 40 este reprezentată curba de distilare a unei fracţiuni de ligroină (white-spirit). Media aritmetică a temperaturilor la care s-au colectat 10, 20, 30,...,90%, adică:

$$t_v = \frac{t_{10} + t_{20} + t_{30} + \cdots + t_{90}}{9}, \qquad (21)$$

reprezintă *temperatura de fierbere volumetrică medie*, t_v.

Caracteristică pentru o curbă este creşterea specifică a temperaturii, Δt, pentru unitatea de volum ΔV, pe porţiunea centrală a curbei, în care curba se aproprie de o dreaptă. Acest raport, $\Delta t/\Delta V$, numit *coeficient de înclinare*, sau, pe scurt *înclinarea curbei*, se ia, de obicei, pe intervalul 10—90%. Cînd fracţiunea este un amestec larg, prea puţin omogen, ca, de exemplu, un amestec de mai multe produse curente cu puncte de fierbere 150—360° C, se determină înclinarea pe intervalul mai scurt 10—70%.

În fig. 40, înclinarea I_c a curbei este

$$I_c = \frac{\Delta t}{\Delta V} = \frac{\overline{BC}}{\overline{AC}} = \operatorname{tg}\alpha = \frac{t_{90} - t_{10}}{80} = \frac{197 - 167}{80} = 0{,}37°\text{C}/1\%\cdot\text{vol.}$$

Temperatura de fierbere volumetrică medie, nu reprezintă însă o medie pentru 8 (respectiv 6) fracţiuni egale din punct de vedere al masei componenţilor, care distilă între 10 şi 20%, între 20 şi 30% şi aşa mai departe. Aceste fracţiuni au densităţi diferite, care cresc cu creşterea temperaturii; spre a obţine *temperatura molară de fierbere, medie*, t_m, care este inferioară temperaturii de fierbere volumetrice medii, t_v, ce se determină experimental, se aplică acesteia o corecţie cor_t.

Astfel,

$$t_m = t_v - cor_t.$$

Corecţia este dată de graficul din fig. 41, care a fost stabilit prin cercetarea variaţiei densităţii fracţiunilor distilate din numeroase ţiţeiuri.

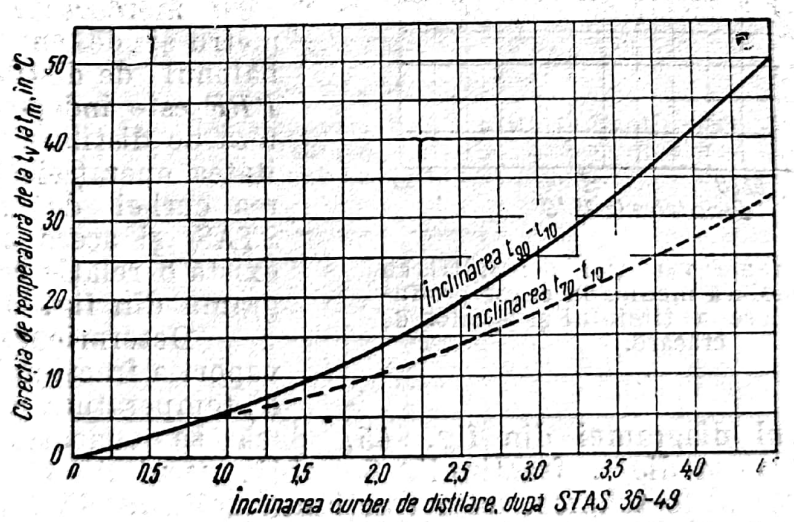


Fig. 41. Curba corecţiilor temperaturilor medii, în funcţie de înclinarea curbelor de distilare, după STAS 36-49.

Din acest grafic, în care corecţia este dată în funcţie de înclinarea curbei, rezultă că valoarea corecţiei este cu circa 30% mai mare la înclinarea $t_{90} - t_{10}$, decît la înclinarea $t_{70} - t_{10}$.

La fracţiunile de distilare a ţiţeiului şi la cele care provin din cracarea termică s-a observat că există relaţii caracteristice între temperatura molară medie şi densitate (fig. 42).

Aceeaşi relaţie, corectată prin factorul de caracterizare K al fracţiunii, apare în fig. 43, în care sînt date, spre orientare, şi curbele specifice pentru fracţiuni de la distilarea ţiţeiului şi de la cracarea păcurii.

— Distilarea fracţionată cu puncte reale de fierbere (*PRF*) este un mijloc de a cunoaşte mai precis condiţiiile de vaporizare ale unui amestec. Această distilare se face cu aparate cu reflux total, care pot indica exact punctele de fierbere şi pot separa practic complet componenţii corespunzători fiecărui punct de fierbere. Dintre acestea sînt de menţionat aparatele Gadaskin, Badger, Podbielniak.

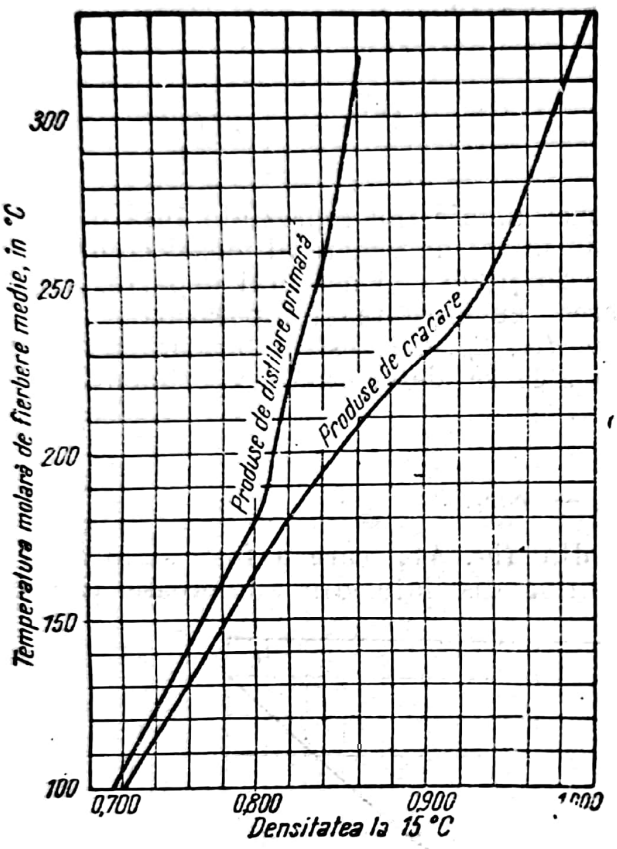


Fig. 42. Diagrama variaţiei densităţii cu temperatura molară medie, în cazul produselor de distilare a ţiţeiului şi a celor de cracare.

Curba de distilare *PRF* este o curbă cu inflexiuni (trepte), care indică stagnarea creşterii temperaturii, datorită fierberii unui component pur sau a unui amestec azeotrop. Spre deosebire de distilarea după STAS 36-49, la care începutul şi sfîrşitul operaţiei sînt deformate de inerţia mişcării mercurului din termometru şi de supraîncălziri în balonul de distilare, distilarea *PRF* este independentă de viteza de distilare şi de continuitatea operaţiei. Între înclinarea curbei de distilare după STAS şi aceea a curbei *PRF* există o relaţie redată de diagrama din fig. 44.

Determinarea presiunii de vapori a fracţiunilor de ţiţei la o temperatură dată se poate face cu ajutorul diagramei din fig. 45, dacă se cunoaşte temperatura molară de fierbere medie a fracţiunii. Se obţin rezultate cu precizie suficientă pentru calculele tehnice, dacă fracţiunea dată distilă într-un interval de cel mult 200° C. Liniile întrerupte din figură se referă la cazul în care fracţiunea cercetată are temperatura molară de fierbere medie 165° C şi este încălzită la 265° C; presiunea de vapori este de 7,2 ata.

ι) **Starea critică**. Constantele critice ale hidrocarburilor pure sînt în mare măsură cunoscute (v. Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1268 şi urm.) şi pot fi calculate cu ajutorul unor relaţii deduse din ecuaţia van der Waals sau din teorema stărilor corespondente (v. Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1271 şi 1290), cu ajutorul coordonatelor reduse (presiune redusă, p_r, temperatură redusă, T_r).

În cazul amestecurilor de hidrocarburi, stările critice sînt insuficient studiate; ele sînt fenomene complexe, caracterizate prin vaporizări dispropor-

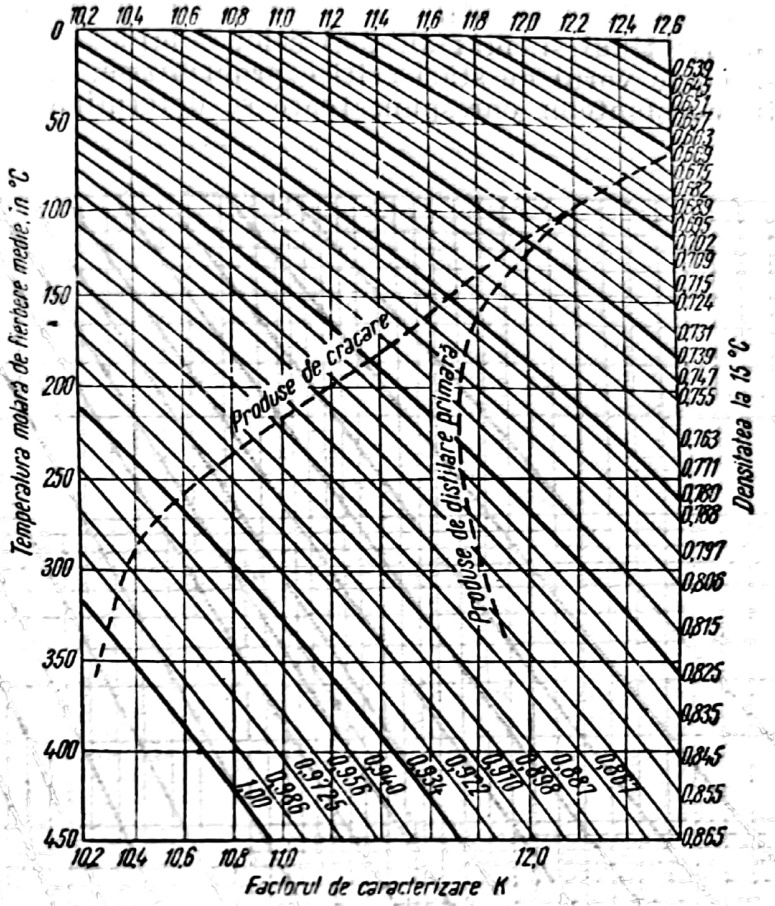


Fig. 43. Diagrama variaţiei densităţii fracţiunilor de ţiţei, cu temperatura molară de fierbere medie şi cu factorul de caracterizare *K*.

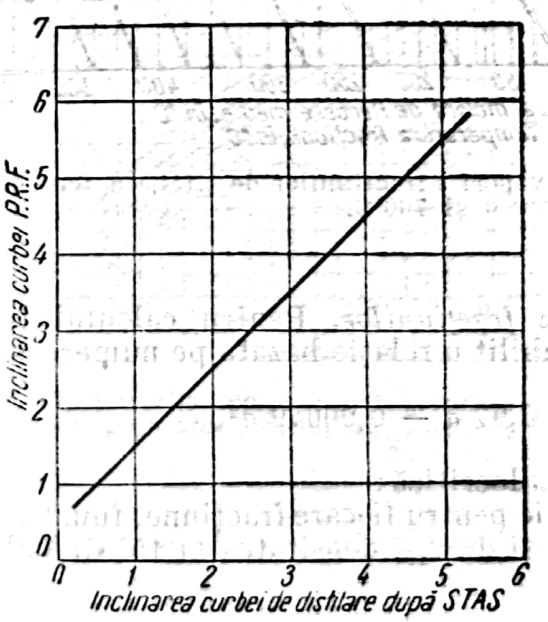


Fig. 44. Relaţia dintre înclinările curbelor de distilare *PRF* şi după STAS 36-49.

ţionate ale unora dintre componenţi, însoţite de expansiuni, care produc condensarea altora dintre componenţii amestecului. Din această cauză, în cazul amestecurilor de fracţiuni şi, mai ales, al celor complexe (intervale mari de fierbere), nu se poate vorbi de stări critice propriu-zise, ci de stări pseudocritice. Valorile constantelor corespunzătoare se determină empiric.

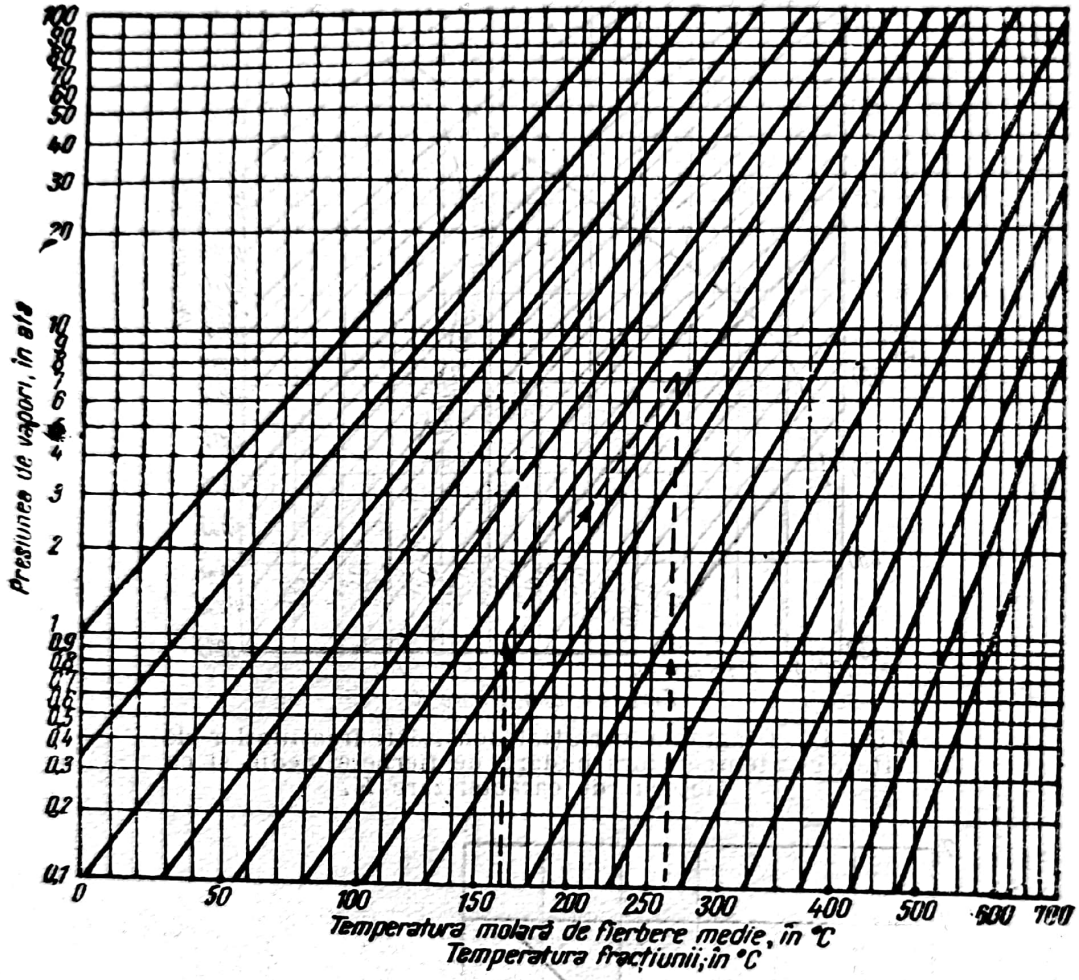


Fig. 45. Variaţia presiunii de vapori a fracţiunilor de ţiţei, cu temperatura între 0 şi 700°C.

Temperatura pseudocritică a fracţiunilor. Pentru calculul temperaturii pseudocritice a fracţiunilor s-a stabilit o relaţie bazată pe numeroase măsurări:

$$t_{cr} = 82 + 0{,}97\, a - 0{,}00049\, a^2, \qquad (22)$$

în care: t_{cr} este temperatura pseudocritică;

a — factor caracteristic pentru fiecare fracţiune, funcţie de t_m, temperatura medie de fierbere, în °C, şi de d_{15}, densitatea la 15° C. Valoarea lui a se calculează din relaţia

$$a = (1{,}8\, t_m + 132)\, d_{15}. \qquad (23)$$

În cazul amestecurilor de hidrocarburi uşoare (omologii inferiori) cu un număr redus de componenţi, temperatura pseudocritică, în acest caz, este foarte puţin diferită de temperatura critică molară medie, se poate folosi diagrama din fig. 46.

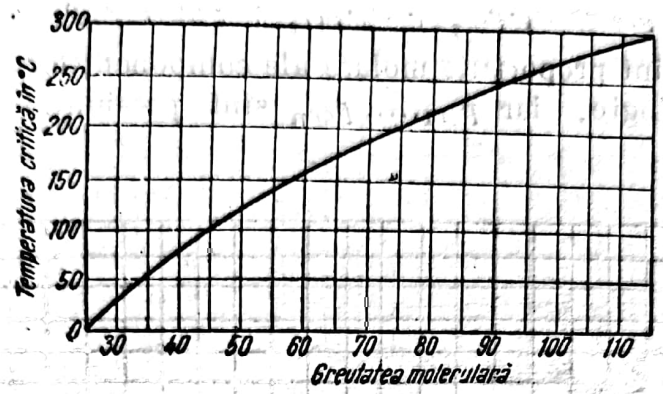


Fig. 46. Variaţia temperaturii critice a amestecurilor de hidrocarburi gazoase în funcţie de greutatea moleculară.

Pentru fracţiunile de ţiţei, determinarea valorii temperaturii pseudocritice în funcţie de greutatea moleculară se face cu ajutorul graficului din fig. 47, în care se arată şi influenţa factorului de caracterizare K al fracţiunii.

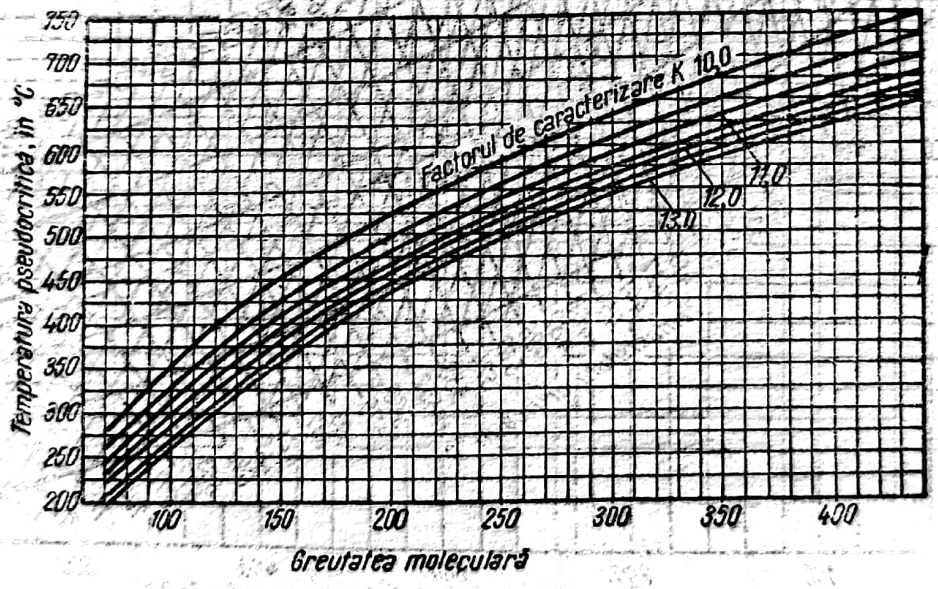


Fig. 47. Variaţia temperaturii pseudocritice a fracţiunilor de ţiţei, cu greutate moleculară medie şi cu factorul de caracterizare K.

În fig. 48 este redat un grafic general, care dă valori suficient de exacte şi care prezintă temperatura critică (pseudocritică) a fracţiunilor de ţiţei în funcţie de densitatea la 15° C, de greutatea moleculară şi de factorul de caracterizare K.

Presiunea pseudocritică a fracţiunilor (v. şi Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1268). O relaţie matematică aplicabilă fracţiunilor nu a fost încă stabilită, dar au fost stabilite empiric, pentru unele fracţiuni caracteristice, deviaţiile în raport cu presiunea critică molară medie:

$$p_{cr} = x_1 \cdot p_{cr_1} + x_2 \cdot p_{cr_2} + \cdots + x_n p_{cr_n}, \qquad (24)$$

în care $x_1,\ldots,x_n$ sînt proporţiile molare ale componenţilor cunoscuţi sau identificaţi prin analogie, iar $p_{cr_1},\ldots, p_{cr_n}$ sînt presiunile critice ale acestor componenţi.

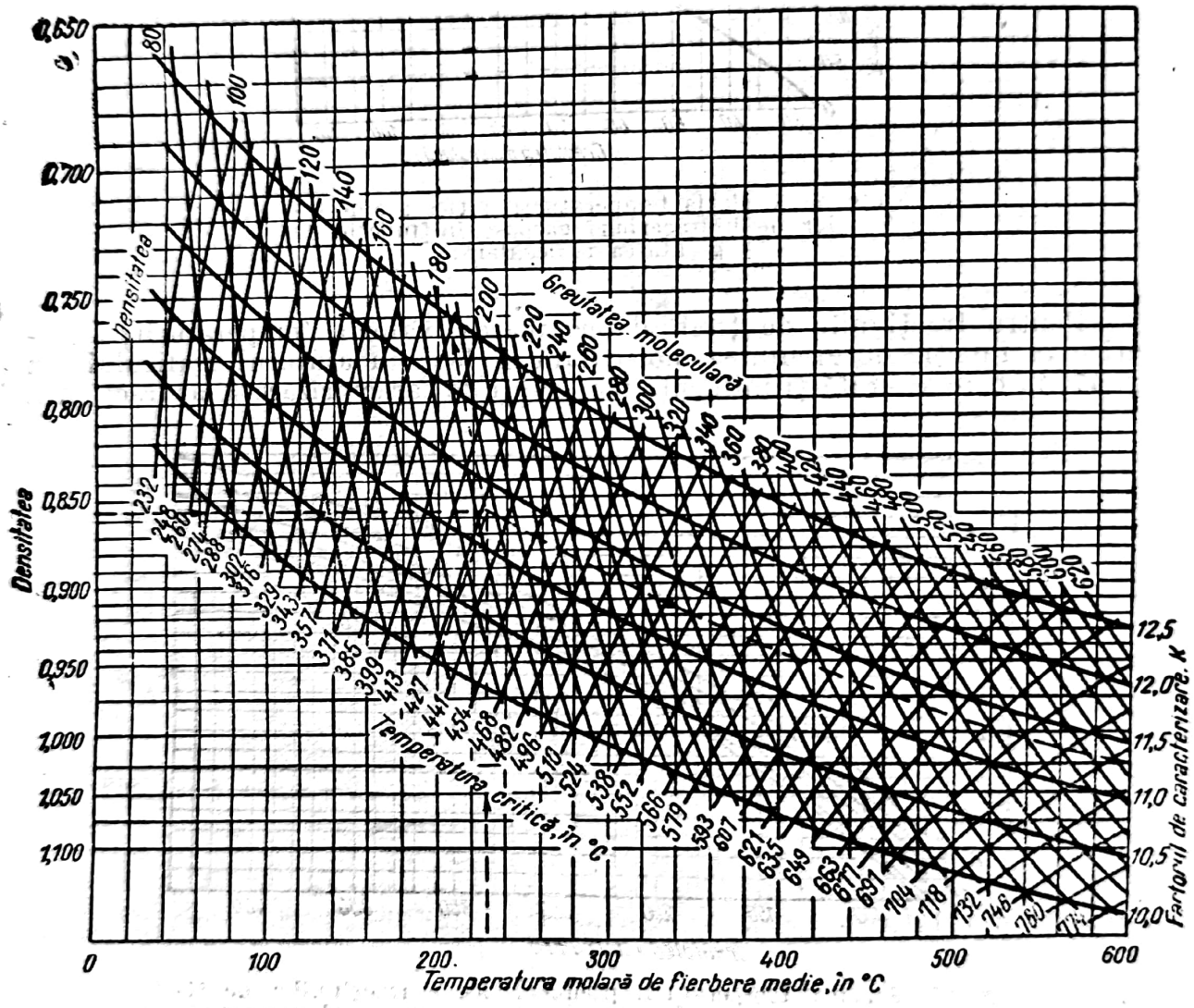


Fig. 48. Grafic general pentru determinarea temperaturii pseudocritice.

În fig. 49 şi în fig. 50 sînt date valorile presiunilor critice (pseudocritice) pentru gaze şi fracţiuni lichide, în funcţie de greutatea moleculară.

Pentru calculele curente din tehnica prelucrării ţiţeiului se pot folosi valorile presiunii pseudocritice, determinate cu ajutorul diagramei combinate din fig. 51, în care fracţiunile de ţiţei sînt caracterizate prin densitatea la 15°C,

temperatura molară de fierbere medie şi prin înclinarea curbei (10 — 90%) de distilare după STAS.

x) **Fugacitatea** (v. şi Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1649). Presiunea p, exercitată de gazele ideale, este independentă de presiunea π a mediului înconjurător. În cazul gazelor reale şi al vaporilor, presiunea acestora este influenţată de această presiune π, cu atît mai mult, cu cît presiunea este mai înaltă. Presiunea gazului sau a vaporilor nu mai reprezintă efectul stării lor cinetice interioare, ci rezultanta acestei stări şi a acţiunii pasive a apăsării exercitate de mediul înconjurător. Gradul de dispersare al moleculelor de vapori sau de gaze în masa acestui mediu este diferit de gradul de dispersare al moleculelor de gaze ideale. Pentru cazul acestor vapori şi al acestor gaze care nu sînt ideale, apăsarea exercitată nu este presiunea p, a cărei valoare rezultă din ecuaţia stării fizice (van der Waals), ci o presiune diferită, numită *fugacitatea* vaporilor, f.

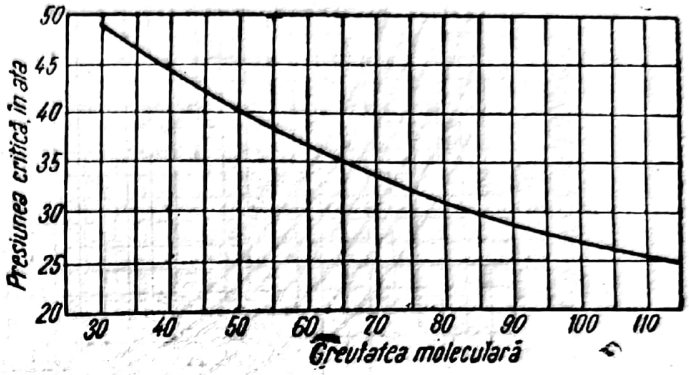


Fig. 49. Presiunea critică a amestecurilor de hidrocarburi gazoase.

În cazul acesta, ecuaţia variaţiei energiei libere G:

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

devine

$$\Delta G' = RT \ln \frac{f_2}{f_1}, \tag{25}$$

în care f_1 şi f_2 sînt fugacităţile la începutul şi la sfîrşitul unei evoluţii a gazului cercetat. Raportul f_2/f_1 se numeşte *activitate*.

Determinarea valorii fugacităţii se face cu ajutorul relaţiei:

$$\ln f = \int_0^{\pi} z \cdot d(\ln \pi), \tag{26}$$

în funcţie de factorul de compresibilitate z; mai simplu, fug acitatea se poate determina din relaţia *coeficientului de activitate*. Acesta este raportul dintre fugacitatea vaporilor, f, şi presiunea din sistem π, şi se calculează din relaţia

$$RT \ln \frac{f}{\pi} = - \int_0^{\pi} \alpha \, d\pi, \tag{27}$$

în care α este volumul rezidual[1]) sau diferenţa dintre volumul gazului ideal şi volumul gazului real (sau al vaporilor):

$$\alpha = \frac{PT}{p} - V. \tag{28}$$

[1]) Volumul rezidual se exprimă în funcţie de factorul de compresibilitate $z = \frac{V}{V \cdot \alpha}$.

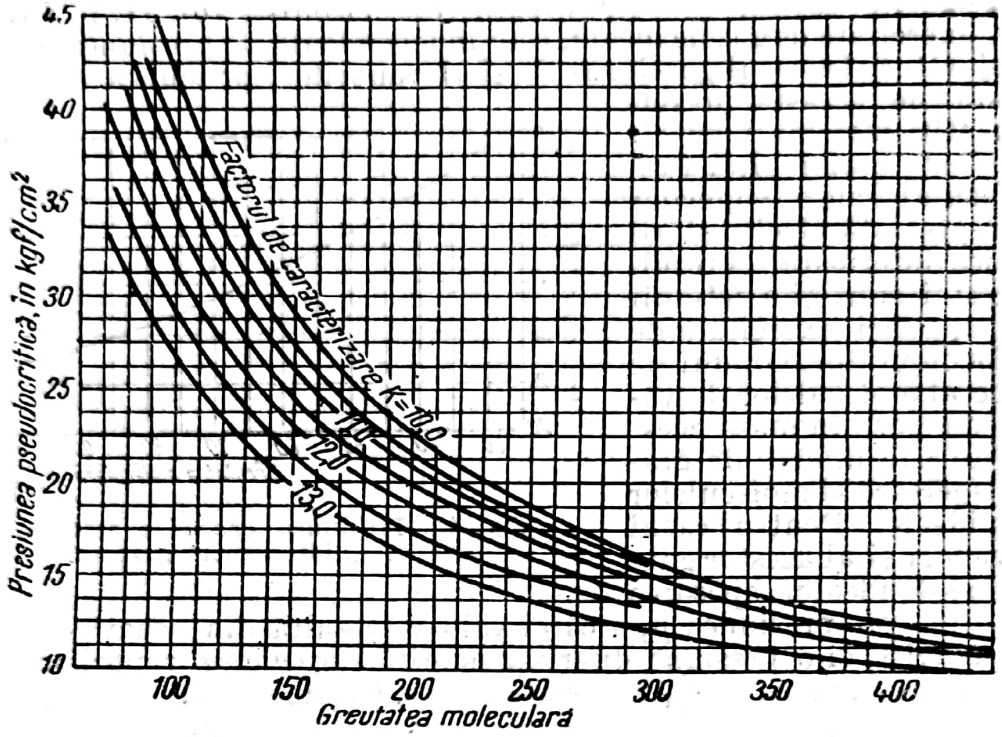


Fig. 50. Presiunea pseudocritică a fracțiunilor lichide, după greutatea moleculară și factorul de caracterizare K.

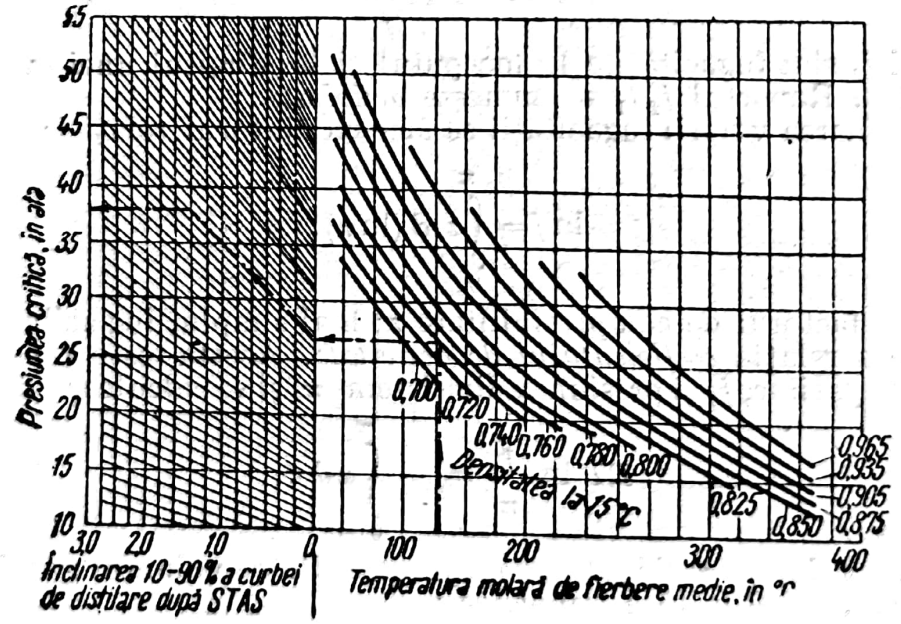


Fig. 51. Presiunea pseudocritică a fracțiunilor de țiței, în funcție de curba de distilare.

Coeficientul de activitate reprezintă raportul dintre activitatea unui gaz real și activitatea unui gaz ideal.

Cu ajutorul relației stărilor corespondente se poate exprima coeficientul de activitate în funcție de presiunea redusă și de temperatura redusă respectivă, ceea ce ușurează considerabil determinarea fugacității.

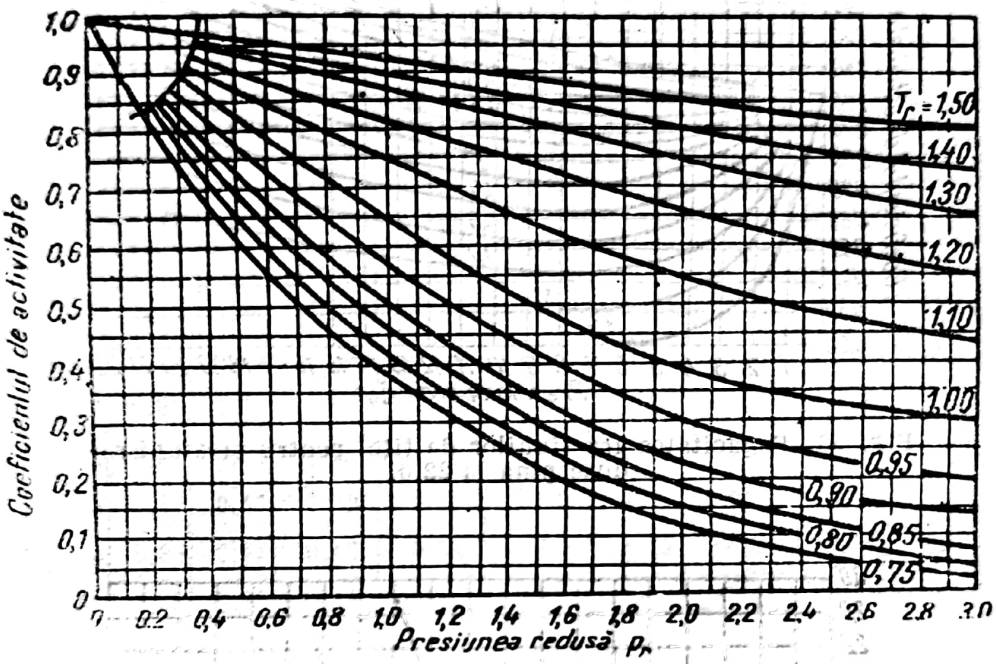


Fig. 52. Fugacitatea fracțiunilor de țiței pentru presiuni reduse pînă la 3,0.

Astfel, exprimînd parametrii din relația (27) în unități reduse, relația ia forma:

$$\ln\frac{f}{\pi} = -\frac{\alpha_{cr}\cdot p_{cr}}{R\cdot T_{cr}}\cdot\frac{1}{T_r}\int_0^{p_r}\alpha_r\cdot dP_r, \qquad (29)$$

în care primul factor al membrului al doilea este o constantă pentru fiecare substanță. Valoarea ei, notată cu $-K_1$ se determină practic.

Pe baza acestei relații s-au trasat curbele reprezentînd variația fugacității în funcție de presiunea redusă $p_r = \pi/p_{cr}$ și de temperatura redusă $T_r = T/T_{cr}$.

În fig. 52, 53 și 54 sînt date graficele pentru determinarea fugacității în diferite intervale de temperatură și de presiune.

Fugacitatea este exprimată sub forma de „*coeficient de activitate*“ (f/π); ea se determină (în ata), înmulțind valoarea găsită pentru acest coeficient cu presiunea π din sistem (în ata).

Tabela 62 indică valorile coeficientului de activitate în intervalul $\pi_r = 0{,}1\cdots3{,}0$ și $T_r = 0{,}75\cdots1{,}50$.

Pentru cazul cînd vaporii de găsesc în prezență cu lichidul lor, se folosesc aceleași diagrame, dar în acest caz, coeficientul de activitate este raportul dintre fugacitatea f, și presiunea p a vaporilor care se degajă din lichid, la temperatura din sistem.

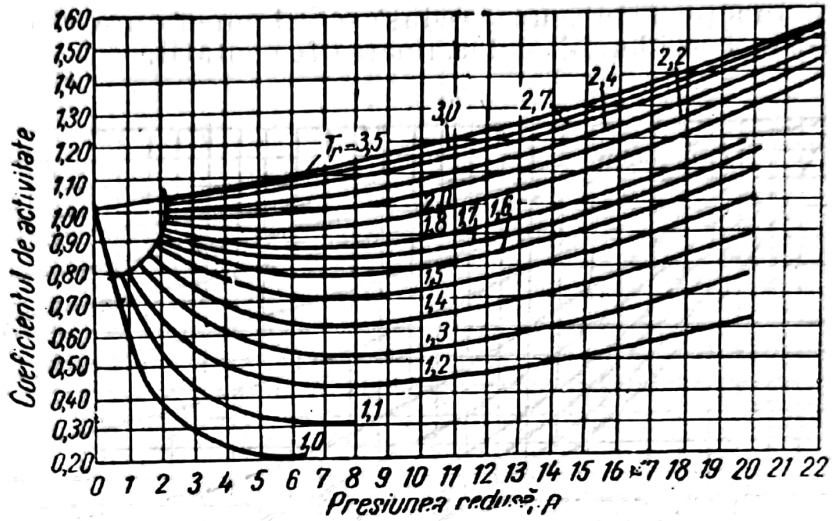


Fig. 53. Fugacitatea fracțiunilor de țiței pentru presiuni reduse pînă la 22,0.

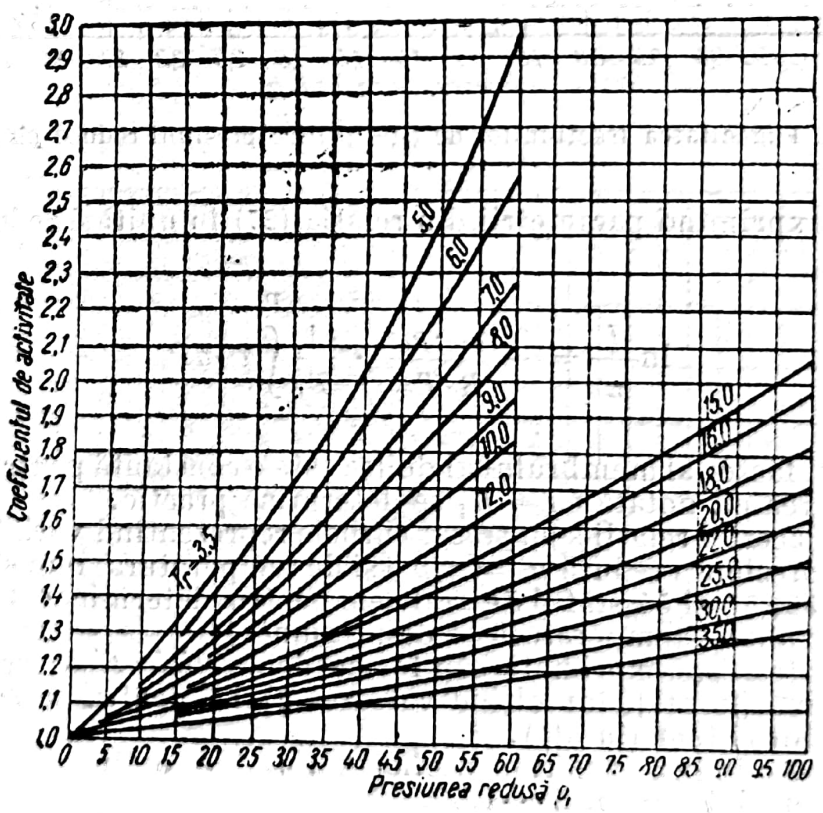


Fig. 54. Fugacitatea fracțiunilor de țiței pentru presiuni reduse pînă la 100.

Tabela 62. Variația coeficientului de activitate cu temperatura redusă și cu presiunea redusă

Presiunea redusă π_r	Temperatura redusă T_r										
	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50
0,1	0,91	0,92	0,94	0,95	0,96	1,97	1,98	1,98	1,99	1,99	1,99
0,2	0,83	0,85	0,88	0,89	0,91	1,93	1,95	1,96	1,97	1,98	1,99
0,3	0,75	0,78	0,82	0,84	0,87	1,90	1,92	1,95	1,96	1,97	1,98
0,4	0,68	0,72	0,76	0,79	0,82	1,86	1,90	1,93	1,95	1,96	1,97
0,5	0,62	0,66	0,70	0,74	0,78	1,82	1,87	1,91	1,94	1,95	1,96
0,6	0,57	0,60	0,65	0,69	0,74	1,79	1,85	1,89	1,92	1,94	1,95
0,7	0,52	0,55	0,60	0,64	0,70	1,76	1,82	1,88	1,91	1,93	1,94
0,8	0,47	0,51	0,55	0,60	0,66	1,72	1,80	1,86	1,90	1,92	1,94
0,9	0,42	0,46	0,51	0,56	0,62	1,68	1,78	1,84	1,88	1,91	1,93
1,0	0,38	0,42	0,47	0,52	0,58	1,65	1,75	1,82	1,87	1,90	1,92
1,1	0,34	0,38	0,43	0,48	0,54	1,62	1,73	1,80	1,86	1,89	1,92
1,2	0,31	0,35	0,39	0,44	0,51	1,58	1,70	1,79	1,84	1,88	1,91
1,3	0,28	0,32	0,36	0,41	0,48	1,55	1,68	1,77	1,83	1,87	1,90
1,4	0,25	0,29	0,33	0,38	0,45	1,52	1,66	1,75	1,82	1,86	1,89
1,5	0,22	0,26	0,30	0,35	0,42	1,49	1,64	1,74	1,81	1,85	1,88
1,6	0,20	0,23	0,27	0,32	0,39	1,46	1,62	1,72	1,79	1,84	1,88
1,7	0,18	0,21	0,25	0,30	0,37	1,44	1,60	1,70	1,78	1,83	1,87
1,8	0,16	0,19	0,23	0,28	0,34	1,42	1,58	1,69	1,77	1,82	1,86
1,9	0,14	0,17	0,21	0,26	0,32	1,40	1,56	1,67	1,76	1,81	1,86
2,0	0,12	0,15	0,19	0,24	0,30	1,38	1,54	1,66	1,75	1,80	1,85
2,1	0,10	0,14	0,17	0,22	0,29	1,37	1,52	1,64	1,74	1,80	1,84
2,2	0,09	0,12	0,16	0,20	0,27	1,36	1,51	1,63	1,73	1,79	1,84
2,3	0,08	0,11	0,14	0,19	0,26	1,35	1,50	1,62	1,72	1,78	1,83
2,4	0,07	0,10	0,13	0,18	0,25	1,34	1,49	1,61	1,71	1,77	1,83
2,5	0,06	0,09	0,12	0,17	0,24	1,33	1,48	1,60	1,70	1,77	1,82
2,6	0,05	0,08	0,11	0,16	0,23	1,32	1,47	1,59	1,69	1,76	1,82
2,7	0,04	0,07	0,11	0,16	0,22	1,31	1,46	1,58	1,68	1,75	1,81
2,8	0,04	0,07	0,10	0,15	0,22	1,30	1,45	1,56	1,67	1,74	1,81
2,9	0,04	0,06	0,10	0,14	0,21	1,30	1,44	1,55	1,66	1,73	1,80
3,0	0,03	0,06	0,10	0,14	0,21	1,30	1,43	1,54	1,66	1,73	1,80

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăţi termice

α) **Variaţia căldurii sensibile.** *Căldura specifică a solidelor.* Pentru calculul valorii căldurii specifice a hidrocarburilor parafinice superioare, care sînt singurele solide propriu-zise, tratate în prelucrarea ţiţeiului, nu s-a stabilit încă o relaţie matematică. S-au făcut, însă, determinări practice asupra „parafinei transparente" şi s-au stabilit următoarele valori ale căldurii specifice între −200 şi +40°C:

Temperatura, °C	Căldura specifică, kcal/kg
−200	0,120
între −76,4 şi −1,5	0,372
între −20 şi +3	0,377
între +1,4 şi +18,4	0,532
între +25 şi +30	0,589
între +35 şi +40	0,622

Căldura specifică a fracţiunilor lichide. Pentru hidrocarburile pure s-au făcut numeroase determinări sporadice; formulele generale pentru variaţia căldurii specifice cu presiunea şi cu temperatura dau valori calculate care se abat de la valorile reale. Studii amănunţite pentru stabilirea acestor variaţii s-au făcut numai la unele hidrocarburi pure. În tabela 63 sînt date valorile căldurii specifice la 15°C ale unora dintre hidrocarburile pure (v. şi Manualul inginerului Chimist, vol. II, p. 1560).

Tabela 63. Căldura specifică, la 15°C, a unor hidrocarburi lichide

Hidrocarbura	Căldura specifică, în kcal/kg·grd	Hidrocarbura	Căldura specifică în kcal/kg·grd	Hidrocarbura	Căldura specifică, în kcal/kg·grd.
Etan	0,780	Heptan	0,530	Butena-1	0,530
Propan	0,600	Octan	0,517	Pentena-1	0,542
i-Butan	0,560	2,2,4-Trimetil-pentan	0,492	Hexadecena-1	0,472
Butan	0,550	Hexadecan	0,495	1,3-Butadiena	0,551
i-Pentan	0,530	Propene	0,570	Ciclohexan	0,440
Pentan	0,540	*i*-Butena	0,550	Benzen	0,414
Hexan	0,531			Toluen	0,398

Pentru determinarea valorii căldurii specifice a fracţiunilor de ţiţei se folosesc două formule empirice, şi anume:

Formula generală, care se aplică fără nici o discriminare asupra compoziţiei chimice a fracţiunii şi care dă rezultate aproximative (eroarea atinge ±3%):

$$c = \frac{1}{d_{15}}(0{,}403 + 0{,}00081t), \qquad (30)$$

unde c este căldura specifică la temperatura t, a fracţiunii cu densitatea d_{15}.

Pe baza acestei funcţii liniare între c şi t (pentru d_{15} constant) s-a întocmit diagrama din fig. 55.

Formula corectată, care este mai exactă, deoarece ia în consideraţie compoziţia chimică a fracţiunii prin factorul ei de caracterizare K. Expresia este:

$$c = 0{,}7072 - 0{,}318\,d_{15} + (0{,}00147 - 0{,}00054\,d_{15}) \cdot t\,(0{,}055K + 0{,}35). \quad (31)$$

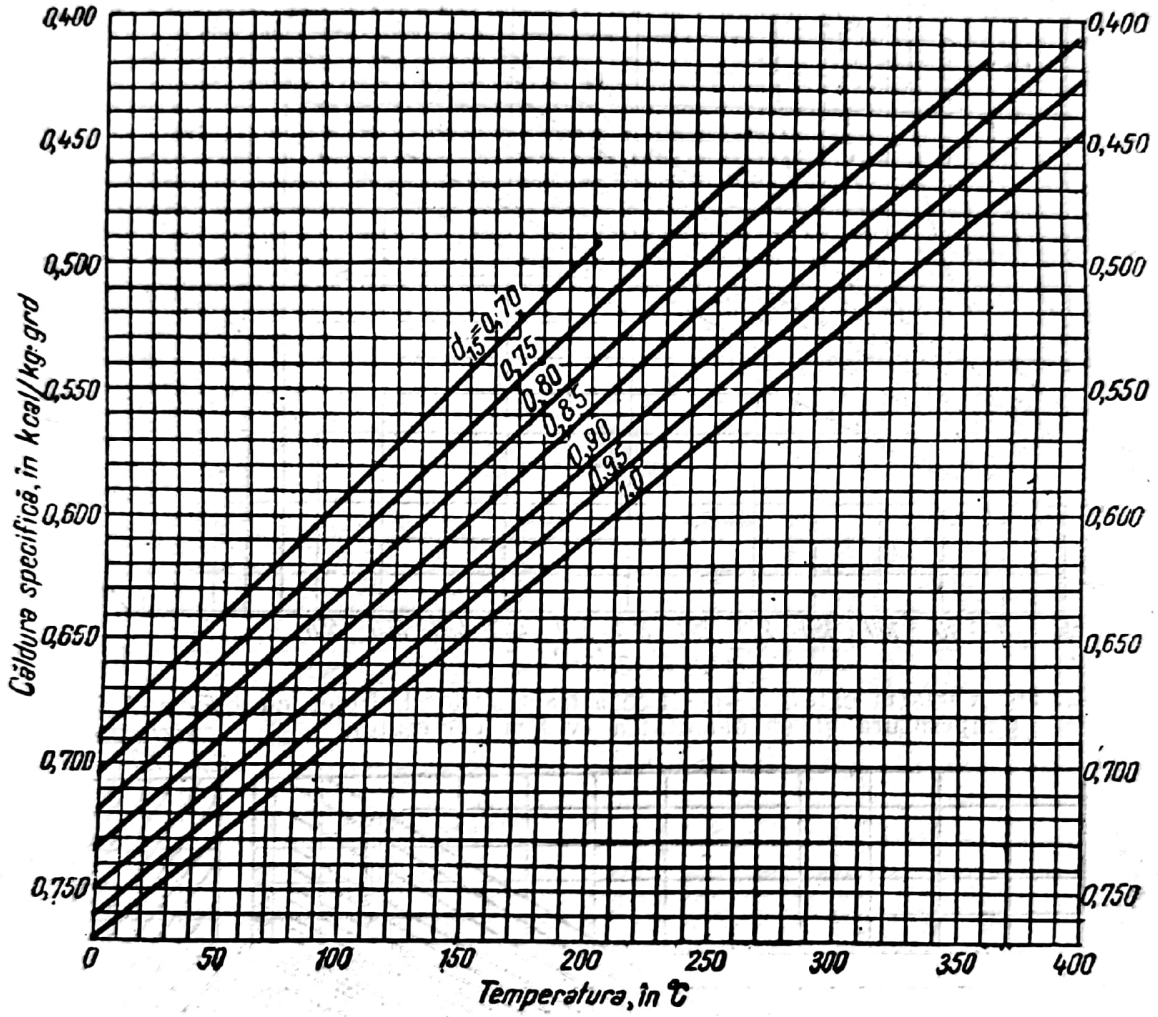


Fig. 55. Variaţia căldurii specifice a fracţiunilor lichide, cu temperatura şi densitatea la 15°C.

Formula este stabilită practic pentru fracţiuni dintr-un ţiţei intermediar, cu $K = 11{,}8$; pentru această valoare, binomul din paranteza a doua devine 1.

Cu această formulă s-a întocmit diagrama din fig. 56, din care, cu ajutorul abacei marginale, se poate stabili corecţia datorită factorului de caracterizare.

Căldura specifică a vaporilor. Relaţia care dă, cu suficientă exactitate, valoarea căldurii specifice a vaporilor în funcţie de densitatea la 15°C a fracţiunii lichide din care provin, are forma următoare:

$$c = \frac{4{,}0 - d_{15}}{3583}\,(t + 390)\,(0{,}12K - 0{,}41), \quad (32)$$

în care: t este temperatura vaporilor;
K — factorul de caracterizare.

Scanned with OKEN Scanner

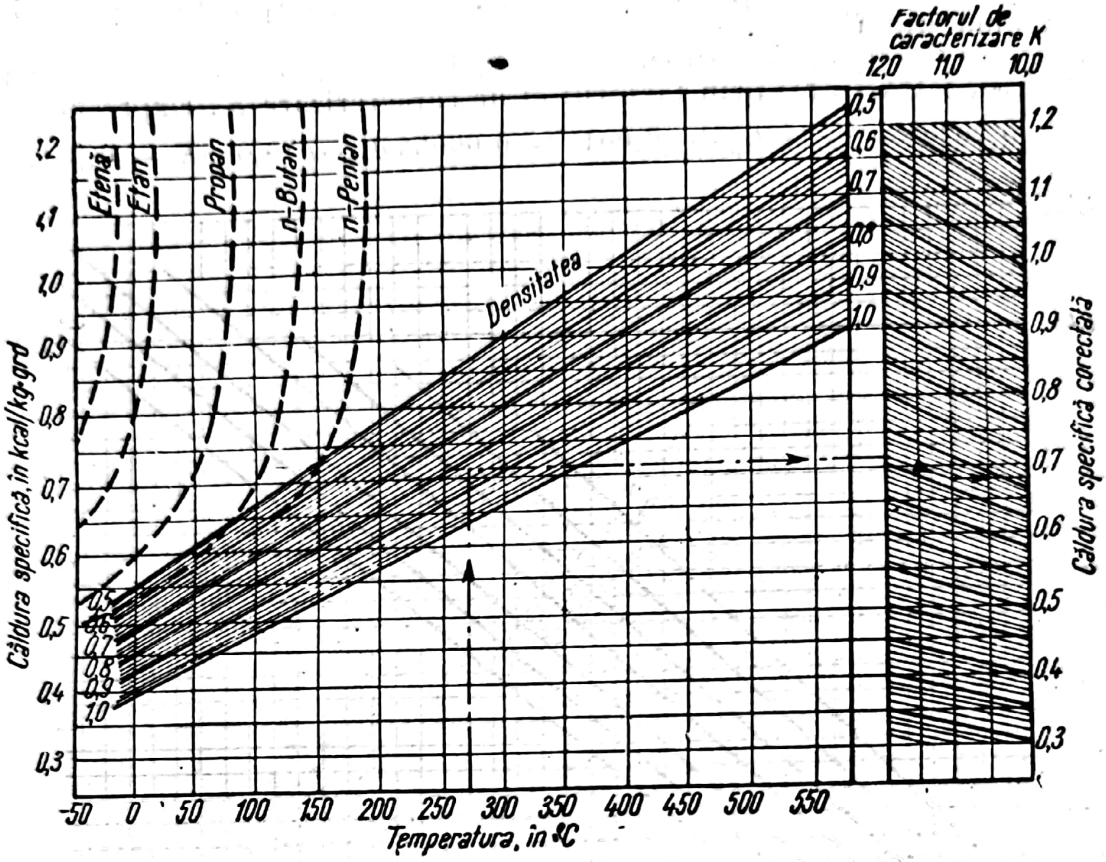


Fig. 56. Variația căldurii specifice a fracțiunilor lichide, cu temperatura și cu densitatea (valori corectate).

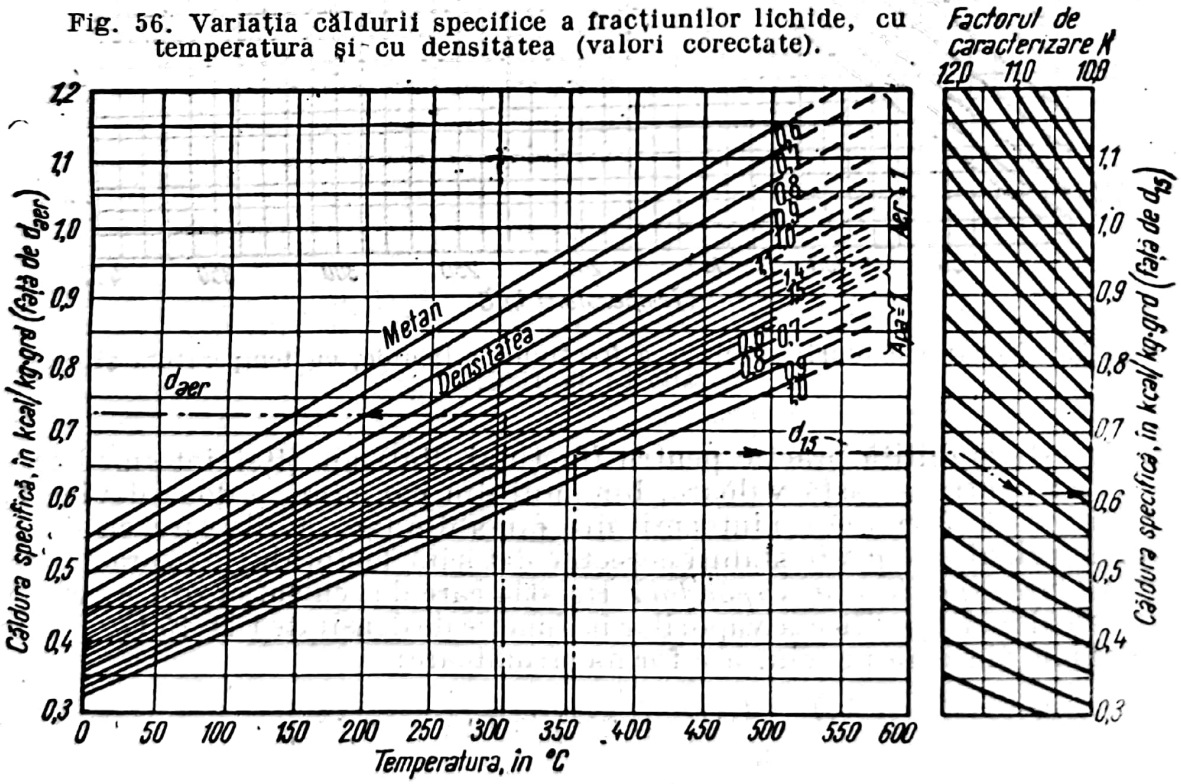


Fig. 57. Căldura specifică a vaporilor, la presiunea atmosferică.

Relaţia este reprezentată grafic în fig. 57. Cu această diagramă se determină căldurile specifice ale vaporilor cărora li se cunoaşte densitatea în raport cu aerul (săgeata spre stînga), sau a celor care provin dintr-o fracţiune cu densitatea d_{15} cunoscută (săgeata spre dreapta).

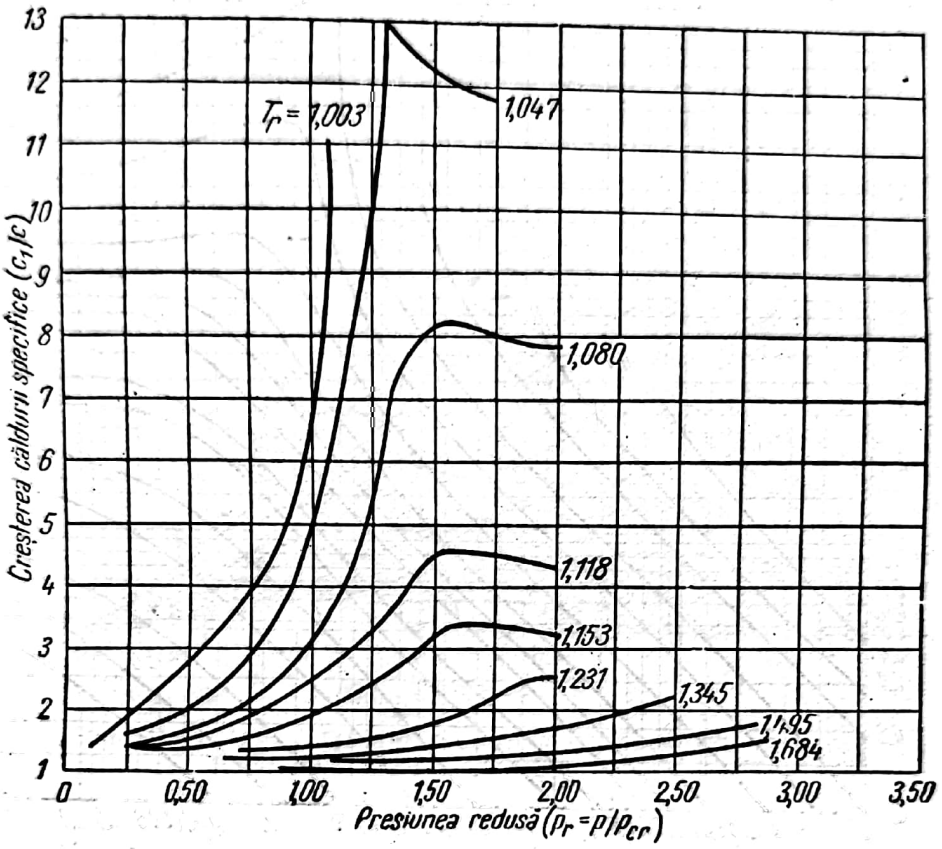


Fig. 58. Căldura specifică a vaporilor la presiuni înalte.

Pentru acest din urmă caz se foloseşte abaca marginală, cu ajutorul căreia (urmărind săgeata) se stabileşte valoarea corectată pentru un anumit factor de caracterizare.

Formula (32) şi diagrama ei (fig. 57) sînt valabile pentru cazurile în care presiunea vaporilor este în jurul celei atmosferice (0,8—6 ata).

Pentru presiuni diferite, determinarea căldurii specifice a vaporilor c_1, la presiunea p, se poate face folosind diagrama din fig. 56, în care, în funcţie de constantele reduse (T_r şi p_r), este dată valoarea raportului c_1/c dintre valoarea căldurii specifice la presiunea p şi aceea a căldurii specifice la presiunea atmosferică (din fig. 58).

În fig. 59 este reprodus graficul care dă valoarea căldurii specifice în funcţie de constantele reduse (T_r şi p_r). Această valoare este exprimată sub forma de căldură specifică molară, iar în diagramă, ordonatele reprezintă diferenţa $c_1 - c$ (căldura specifică la presiunea p — căldura specifică la presiunea atmosferică).

β) **Căldura latentă.** *Căldura latentă de topire*, l_t (v. Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1560).

Căldura latentă de vaporizare. Pentru hidrocarburile pure, căldura latentă de vaporizare la presiunea atmosferică, în kcal/mol, este dată în tabelele din

Manualul inginerului chimist, vol. II, p.1560. Determinarea valorii căldurii latente de vaporizare se face cu ajutorul a numeroase formule (v. Manualul inginerului chimist, vol. II, p.1493 şi vol. III, p.64).

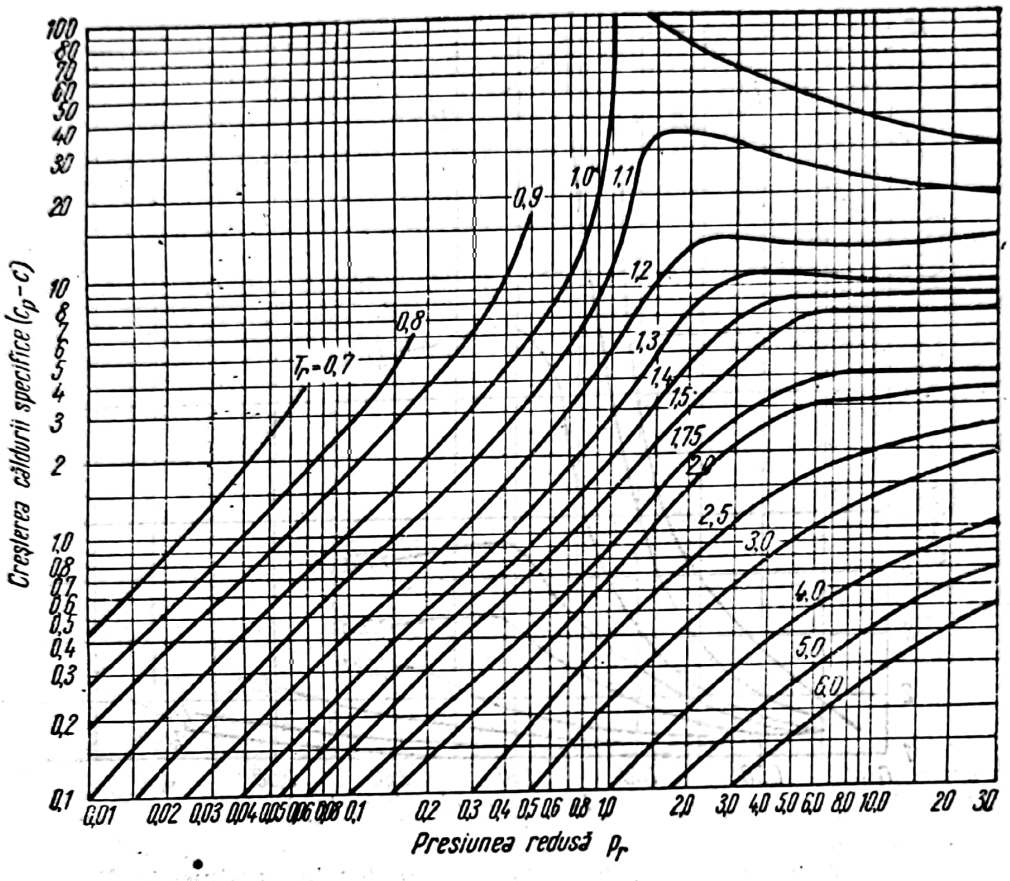


Fig. 59. Variaţia căldurii specifice molare a vaporilor cu constantele reduse (se aplică la presiuni joase şi înalte).

Pentru hidrocarburi parafinice normale, variaţia căldurii latente molare, L_v, în funcţie de temperatură, în °C, şi presiune, în ata, este dată în diagrama din fig. 60.

Pentru fracţiunile de ţiţei, determinarea valorii căldurii latente este mult mai complicată şi se bazează exclusiv pe relaţii empirice. Dintre acestea, rezultatele cele mai exacte le dă formula lui Kistiakovski:

$$\frac{L_v}{T} = 8{,}75 + 4{,}571 \log T, \qquad (33)$$

în care T este temperatura de fierbere, în °K.

Această formulă se aplică în cazul fracţiunilor parafinice ($K = 12{,}5$) şi numai la presiunea atmosferică.

Pentru fracţiunile cu caracter naftenic sau nafteno-aromatic ($K < 12{,}5$) se aplică corecţia factorului de caracterizare sau al densităţii. În fig.61, căldura

latentă de vaporizare este dată în funcţie de greutatea moleculară şi de temperatura molară de fierbere medie la presiunea atmosferică, iar în fig. 62, căldura latentă de vaporizare este dată în funcţie de densitate şi de temperatura de fierbere medie la presiunea atmosferică.

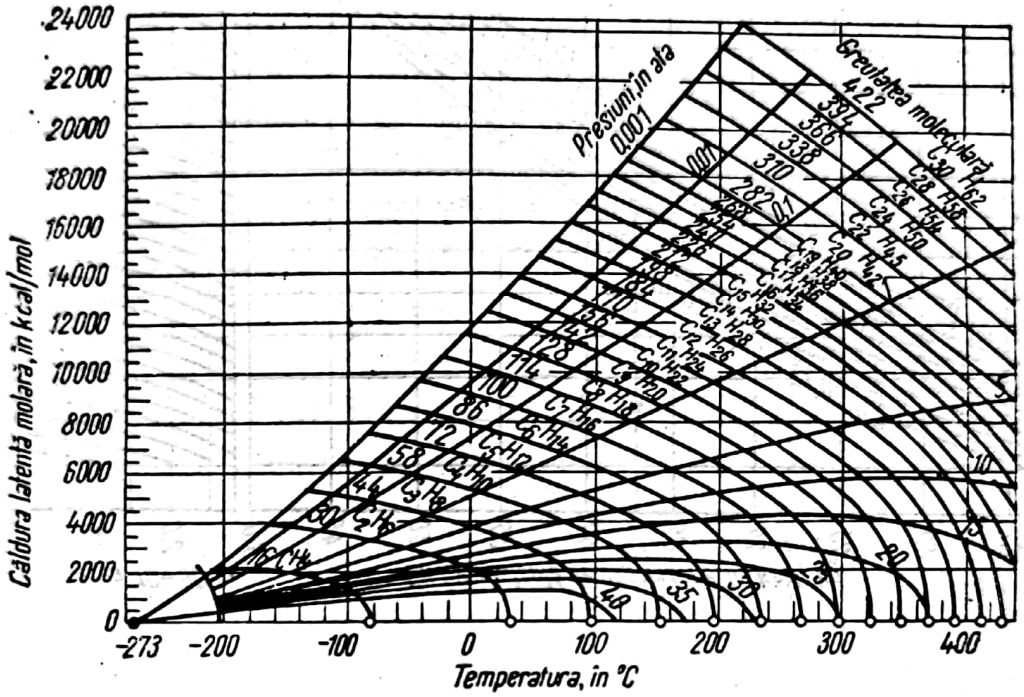


Fig. 60. Variaţia căldurii latente molare a hidrocarburilor parafinice normale cu temperatura şi cu presiunea.

Pentru presiuni diferite de presiunea atmosferică s-au stabilit grafice speciale, cu ajutorul măsurărilor practice şi prin asemănare.

Fig. 63 reprezintă variaţia căldurii latente specifice a hidrocarburilor parafinice, cu presiunea, cînd aceasta este cuprinsă între 0,001 şi 1,0 ata (vid).

Pentru calcule aproximative (erori de $\pm 10\%$) se poate folosi această diagramă şi pentru fracţiuni de ţiţei, în care caz greutatea moleculară se interpolează.

Determinarea căldurii latente la presiuni înalte se face cu ajutorul constantelor reduse, folosind relaţia:

$$l'_v = l_v \frac{T'}{T} \cdot \frac{r'}{r}, \qquad (34)$$

în care l_v şi l'_v sînt căldurile latente la presiunea atmosferică şi, respectiv, la presiunea p de vaporizare, în kcal/kg;

T şi T' — temperaturile molare de fierbere medii la presiunea atmosferică, respectiv la presiunea p, în °K[1]);

r şi r' — factori de referinţă, care se determină cu ajutorul curbei din fig. 64. În fig. 64 este trasată curba de referinţă care dă valorile lui r şi r' în funcţie de T_r şi T'_r, temperaturile reduse T/T_{cr} şi T'/T'_{cr}, pentru cele două temperaturi T şi T'.

[1]) Transformarea se face cu ajutorul diagramei din fig. 64.

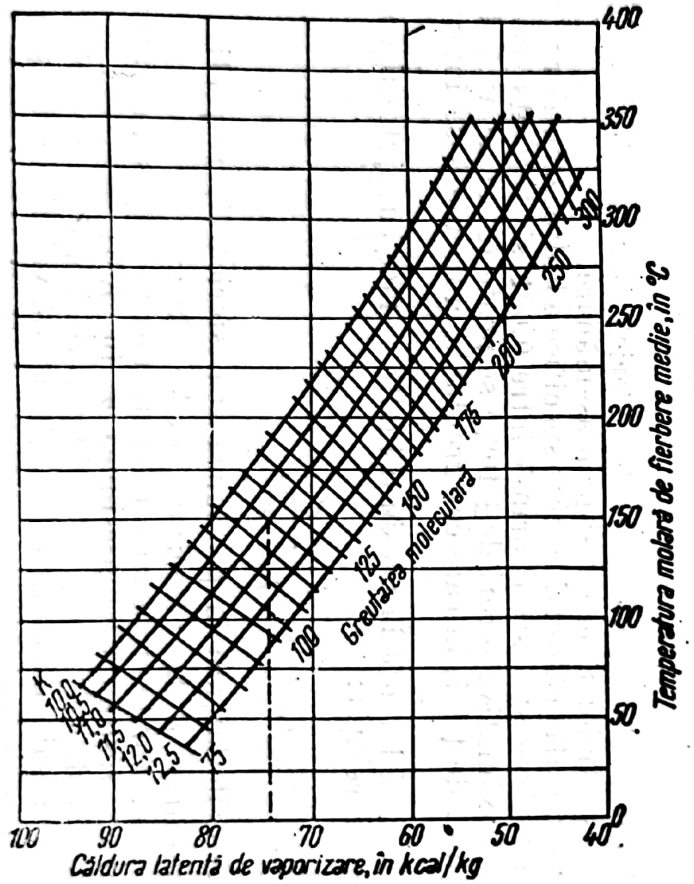


Fig. 61. Variația căldurii latente de vaporizare a fracțiunilor de țiței, cu factorul de caracterizare K.

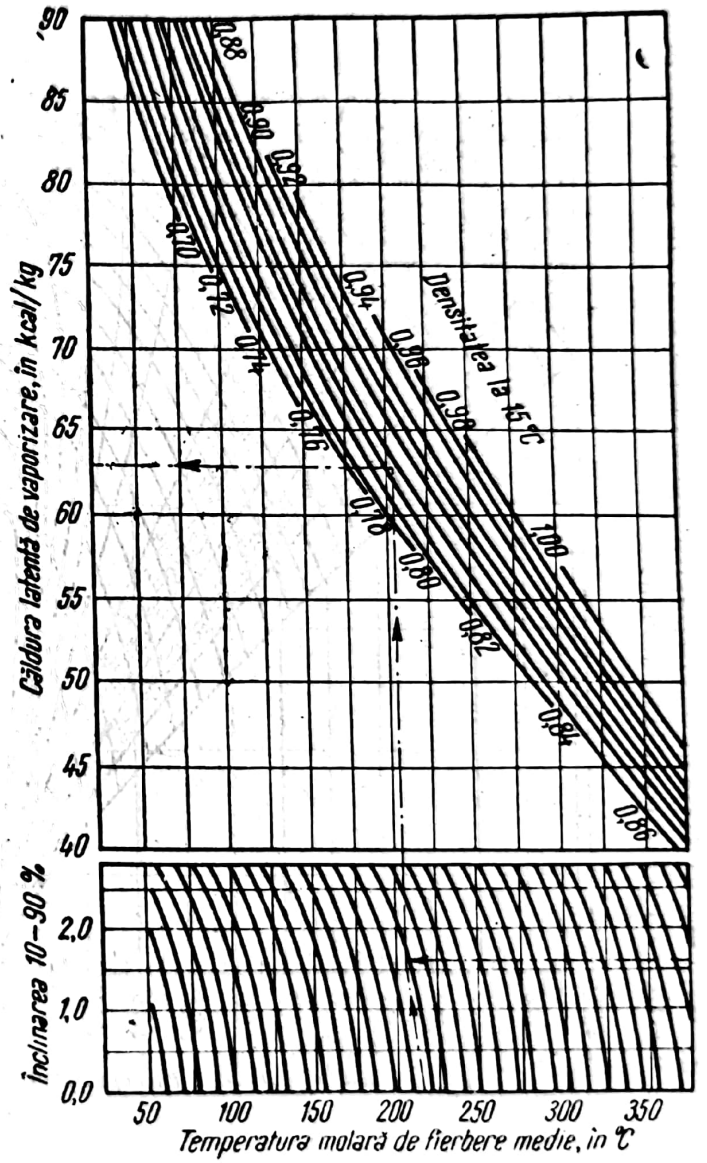


Fig. 62. Variația căldurii latente de vaporizare a fracțiunilor de țiței, cu densitatea la 15°C.

γ) **Conţinutul de căldură. Entalpia.** În calculele tehnologice nu se foloseşte entalpia absolută (în raport cu 0°K), ci entalpia relativă H, avînd

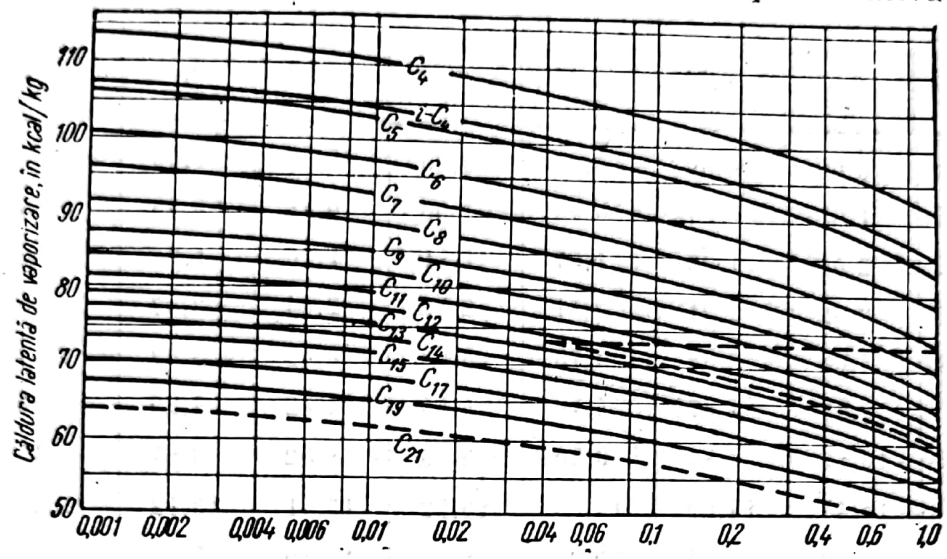


Fig. 63. Căldura latentă de vaporizare în vid a hidrocarburilor parafinice.

ca origine 0°C. Determinarea ei se face cu ajutorul unor formule empirice, în care substanţa este caracterizată prin densitatea ei la 15°C (v. şi Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1622 şi vol. III, p. 70).

Entalpia lichidelor. Prin definiţie, entalpia H este cantitatea de căldură conţinută în unitatea de greutate, în kcal/kg sau kcal/mol. Pentru lichide entalpia este:

$$H_L = \frac{Q}{G} = \frac{c \cdot G \cdot (t-0)}{G} = c \cdot t,$$

în care: Q este cantitatea de căldură, în kcal;
G — greutatea substanţei, în kg.

Folosind valoarea lui c din formula (30) pentru intervalul $0 \cdots t°$, se obţine:

$$H_L = \frac{1}{\sqrt{d_{15}}}\left(0{,}403 + 0{,}00081\,\frac{t}{2}\right)t =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{d_{15}}}\,(0{,}403t + 0{,}000405t^2). \qquad (35)$$

Cu această formulă s-a întocmit tabela 64, care cuprinde entalpiile specifice, în kcal/kg, raportate la 0°C, pentru fracţiuni de ţiţei cu densitatea cuprinsă între 0,65 şi 1,00 şi la temperaturi între 0 şi 550°C.

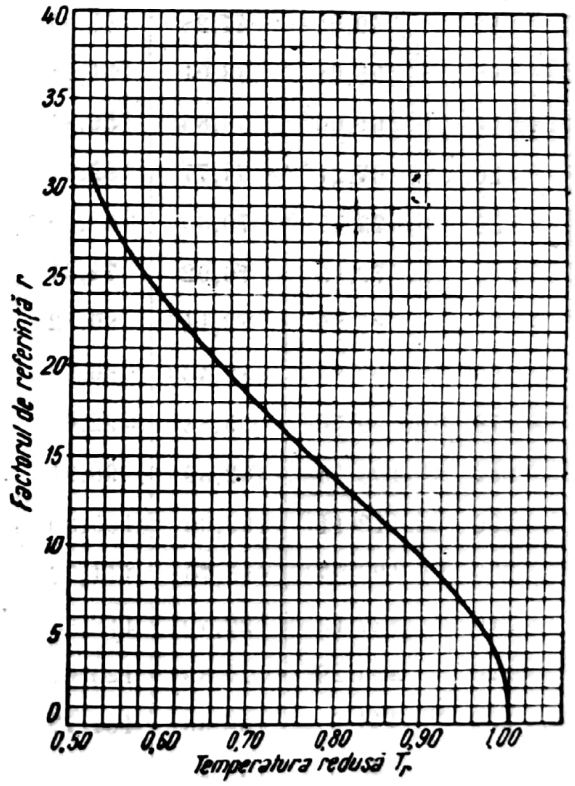


Fig. 64. Curba de referinţă pentru determinarea căldurii latente de vaporizare sub presiune a fracţiunilor de ţiţei.

Tabela 64. Entalpia raportată la 0°C a fracțiunilor lichide

Temperatura, °C	Densitatea fracțiunii lichide la 15°C							
	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	1,01	0,97	0,93	0,90	0,88	0,85	0,83	0,80
4	2,01	1,93	1,87	1,81	1,76	1,71	1,66	1,61
6	3,02	2,91	2,81	2,72	2,64	2,57	2,50	2,43
8	4,03	3,88	3,75	3,63	3,52	3,43	3,34	3,25
10	5,05	4,87	4,70	4,55	4,42	4,29	4,18	4,07
20	10,19	9,83	9,50	9,19	8,92	8,67	8,43	8,22
30	15,45	14,89	14,38	13,92	13,51	13,12	12,78	12,45
40	20,80	20,04	19,36	18,75	18,19	17,68	17,20	16,76
50	26,25	25,30	24,44	23,66	22,95	22,31	21,69	21,16
60	31,80	30,64	29,61	28,66	27,81	27,03	26,30	25,63
70	37,45	36,09	34,87	33,76	32,75	31,83	30,97	30,19
80	43,21	41,63	40,25	38,96	37,78	36,73	35,75	34,83
90	49,05	47,28	45,67	44,22	42,89	41,70	40,59	39,55
100	55,01	53,01	51,21	49,58	48,11	46,74	45,50	44,35
110	61,06	58,84	56,84	55,05	53,39	51,89	50,50	49,23
120	67,21	64,77	62,57	60,58	58,77	57,12	55,59	54,19
130	73,47	70,80	68,40	66,23	64,25	62,44	60,77	59,23
140	79,83	76,92	74,31	71,95	69,81	67,84	66,03	64,35
150	86,29	83,14	80,32	77,77	75,45	73,33	71,37	69,56
160	92,84	89,46	86,43	83,88	81,18	78,90	76,79	74,84
170	99,50	95,88	92,63	89,69	87,01	84,55	82,30	80,21
180	106,25	102,39	98,91	95,78	92,91	90,29	87,89	85,66
190	113,11	109,00	105,30	101,96	98,92	96,12	93,56	91,19
200	120,07	115,70	111,77	108,23	105,00	102,05	99,31	96,80
210	127,13	122,49	118,35	114,59	111,17	108,05	105,15	102,49
220	134,29	129,39	125,01	121,04	117,43	114,13	111,07	108,26
230	141,6	136,38	131,77	127,59	123,78	120,30	117,08	114,11
240	148,0	143,49	138,62	134,22	130,22	126,54	123,16	120,04
250	156,4	150,67	145,56	140,92	136,74	132,93	129,34	126,06

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 64 (continuare)

Temperatura °C	Densitatea fracţiunii lichide la 15°C							
	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
260	—	—	152,61	147,76	143,35	139,33	135,59	132,15
270	—	—	159,74	154,67	150,05	145,84	142,03	138,33
280	—	—	166,96	161,66	156,84	152,43	148,35	144,59
290	—	—	174,28	168,75	163,72	159,12	154,85	150,93
300	—	—	181,70	175,93	170,68	165,68	161,44	157,35
310	—	—	189,20	183,19	177,73	172,74	168,10	163,85
320	—	—	196,81	190,56	184,88	179,69	174,87	170,44
330	—	—	204,50	198,00	192,09	186,69	181,69	177,10
340	—	—	212,3	205,33	199,40	193,50	188,62	183,84
350	—	—	220,2	213,17	206,81	200,98	195,61	190,66
360	—	—	228,1	220,89	214,30	208,28	202,70	197,56
370	—	—	236,2	228,70	221,88	215,65	209,86	204,55
380	—	—	244,4	236,61	229,55	223,10	217,11	211,62
390	—	—	252,7	244,59	237,30	230,64	224,45	218,77
400	—	—	261,0	252,68	245,15	238,26	231,87	226,00
410	—	—	269,4	261,19	253,06	245,93	239,37	233,31
420	—	—	277,93	269,24	261,06	253,91	246,86	240,70
430	—	—	286,56	277,60	269,17	261,80	254,52	248,17
440	—	—	295,28	286,05	277,36	269,76	262,27	255,72
450	—	—	304,10	294,59	285,64	277,82	270,10	263,36
460	—	—	313,01	303,22	294,01	285,96	278,01	271,07
470	—	—	322,01	311,95	302,46	294,18	286,60	278,87
480	—	—	331,11	320,76	311,01	302,49	294,09	286,75
490	—	—	340,30	329,66	319,64	310,89	302,25	294,71
500	—	—	349,58	338,65	328,36	319,37	310,50	302,75
510	—	—	358,96	347,74	337,17	327,93	318,82	310,87
520	—	—	368,43	356,91	346,06	336,58	327,24	319,07
530	—	—	377,99	366,17	356,84	345,32	335,73	327,35
540	—	—	387,65	375,53	364,12	354,14	344,31	335,71
550	—	—	397,40	384,98	373,17	363,05	352,97	344,16

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 65. Entalpia raportată la O°C a vaporilor fracțiunilor de țiței

Temperatura, °C	Densitatea fracțiunii la 15°C							
	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
50	113,68	110,88	108,07	105,26	102,43	99,66	96,85	94,05
60	117,83	114,97	112,10	109,23	106,34	103,5	100,63	97,77
70	122,08	119,15	116,22	113,28	110,3	107,4	104,5	101,5
80	126,43	123,43	120,43	117,43	114,4	111,4	108,4	105,5
90	130,86	127,80	124,74	121,69	118,6	115,6	112,5	109,4
100	135,39	132,27	129,13	126,00	122,8	119,7	116,6	113,5
110	140,02	136,82	133,62	130,41	127,2	124,0	120,8	117,6
120	144,74	141,48	138,19	134,92	131,6	128,4	125,1	121,0
130	149,55	146,21	142,86	139,52	136,15	132,8	129,5	126,1
140	154,45	151,04	147,62	144,20	140,76	137,4	133,9	130,5
150	159,45	155,97	152,47	148,98	145,46	142,0	138,5	135,0
160	164,54	160,99	157,41	153,84	150,25	146,7	143,1	139,6
170	169,72	166,10	162,44	158,80	155,13	151,5	147,8	144,2
180	175,01	171,30	167,56	163,83	160,09	156,4	152,7	148,9
190	180,38	176,59	172,77	168,97	165,14	161,37	157,6	153,8
200	185,85	181,98	178,08	174,19	170,28	166,43	162,5	158,7
210	191,41	187,46	183,47	179,50	175,51	171,59	167,6	163,6
220	197,07	193,03	188,96	184,91	180,83	176,83	172,7	168,8
230	202,82	198,69	194,53	190,39	186,21	182,12	177,9	173,6
240	208,66	204,44	200,20	195,98	191,72	187,53	183,3	179,1
250	214,59	210,29	205,96	201,65	197,30	193,02	188,7	184,4
260	220,62	216,23	211,81	207,40	203,07	198,60	194,2	189,8
270	226,75	222,25	217,74	213,25	208,73	204,26	199,7	195,3
280	232,96	228,39	223,77	219,19	214,11	210,01	205,41	200,8
290	239,27	234,60	229,89	225,22	220,50	215,85	211,15	206,5
300	245,68	240,91	236,10	231,33	226,52	221,77	216,98	212,2
310	252,17	247,31	242,40	237,54	232,63	227,78	222,89	218,0
320	258,92	253,95	248,80	243,98	238,97	234,02	228,83	224,1
330	265,45	260,39	255,28	250,22	245,15	240,07	234,97	229,9
340	272,23	267,07	261,85	256,69	251,48	246,27	241,14	235,9

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 65 (continuare)

Temperatura °C	Densitatea fracţiunii la 15°C							
	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
350	279,10	273,84	268,52	263,26	257,94	252,69	247,40	242,4
360	286,07	280,70	275,27	269,91	264,49	259,14	253,74	248,36
370	293,13	287,66	282,12	276,65	271,13	265,67	260,16	254,68
380	300,28	294,70	289,06	283,48	277,85	272,29	266,67	261,08
390	307,53	301,84	296,09	290,41	284,67	278,99	273,27	267,56
400	314,87	309,07	303,21	297,42	291,57	285,78	280,95	274,14
410	322,30	316,40	310,42	304,52	298,50	292,66	286,71	280,79
420	330,03	324,01	317,91	311,78	305,81	299,80	293,73	287,70
430	337,45	331,32	325,11	318,99	312,80	306,67	300,50	294,35
440	345,17	338,92	332,59	326,35	320,05	313,81	307,52	301,25
450	352,98	346,61	340,17	333,81	327,39	321,03	314,63	308,24
460	360,88	354,40	347,83	341,36	334,82	327,91	321,39	314,92
470	368,87	362,28	355,58	349,00	342,34	335,74	328,98	322,47
480	376,96	370,24	363,43	356,72	349,94	343,22	336,46	329,71
490	385,15	378,31	371,37	364,54	357,53	350,79	343,90	337,04
500	393,43	386,46	379,40	372,45	365,42	358,45	351,44	344,45
510	401,80	394,71	387,51	380,44	374,38	366,19	359,05	351,94
520	410,26	403,04	395,72	388,52	381,13	374,02	366,76	359,51
530	418,82	411,48	404,02	396,70	389,29	381,94	374,54	367,17
540	425,65	418,90	411,41	404,96	397,42	389,94	380,42	374,92
550	436,22	428,61	420,90	413,31	405,64	398,03	391,18	382,74

Entalpia vaporilor. Variaţia entalpiei vaporilor H_v cu temperatura este dată de relaţia

$$H_v = 127{,}1 - 50{,}3d_{15} + (0{,}435 - 0{,}109d_{15})t + (0{,}00056 - 0{,}000141d_{15})t^2, \quad (36)$$

cu care s-au calculat valorile entalpiei raportate la 0°C, în kcal/kg, din tabela 65, pentru cazul cînd vaporii se găsesc la presiunea atmosferică.

Pentru cazul cînd presiunea este diferită de aceasta, determinarea entalpiei la temperatura T şi la presiunea p se face corectînd valoarea entalpiei determinate la presiunea atmosferică cu o cîtime ΔH, astfel încît

$$H_{v.p} = H_v - \Delta H.$$

Scanned with OKEN Scanner

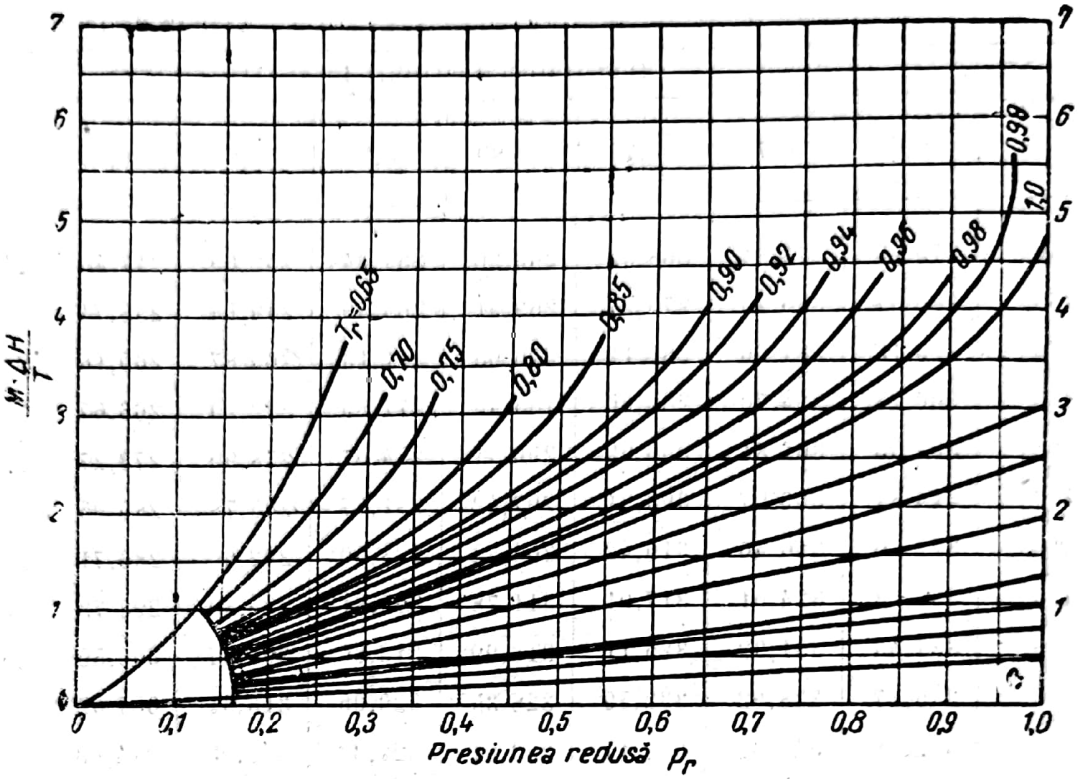


Fig. 65. Determinarea corecţiei entalpiei pentru presiuni joase ($p_r < 1{,}0$).

Valoarea corecţiei ΔH se stabileşte cu ajutorul constantelor reduse, folosind diagramele din fig.65 (cînd $p_r < 1{,}0$) şi din fig. 66 ($p_r = 1{,}0 \cdots 6{,}0$). În aceste diagrame, expresia $\frac{M \Delta H}{T}$ este dată în funcţie de presiunea redusă p_r şi de temperatura redusă T_r. În această expresie, M este greutatea moleculară, T este temperatura, în °K, şi H este corecţia entalpiei.

În determinările curente ale entalpiei se foloseşte graficul general[1]) din fig. 67, în care sînt cuprinse curbele ce reprezintă variaţia entalpiilor H_L şi H_v cu temperatura, la presiunea atmosferică, cum şi abacele de corecţie pentru presiune şi pentru compoziţia chimică a fracţiunii (factorul de caracterizare K).

Exemplu de folosire a graficului general: Să se stabilească conţinutul de căldură al vaporilor unei fracţiuni de petrol, avînd $d_{15} = 0{,}800$ şi factorul de caracterizare $K = 11{,}5$, la temperatura de 464°C şi la presiunea de 20 ata.

În graficul general se citeşte (linie punctată) pentru 464°C şi $d = 0{,}800$, la $K = 12$	342 kcal/kg
În abaca din dreapta, corecţia pentru 464°C şi $K = 11{,}5$	−10 kcal/kg
Entalpia la 1 ata.....	332 kcal/kg
În abaca din stînga, sus, după linia întreruptă, pentru 332 kcal/kg, pentru $d_{15} = 0{,}800$ şi pentru 20 ata	−8 kcal/kg
Entalpia la 20 ata.....	324 kcal/kg

[1]) Graficul a fost întocmit, pe bază de unităţi metrice, de ing. Emil Jurcă

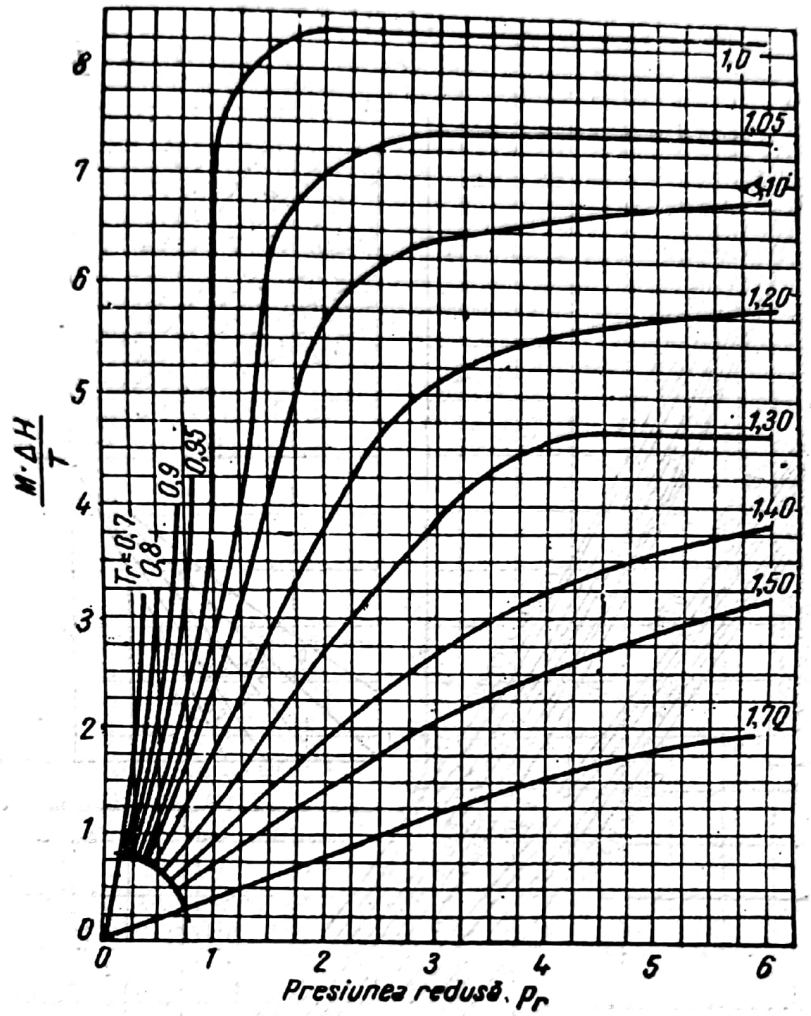


Fig. 66. Determinarea corecţiei entalpiei pentru presiuni supracritice ($p_r > 1,0$).

δ) **Conductivitatea termică**. Se exprimă prin cantitatea de căldură care trece prin suprafaţa unui strat de lichid într-o unitate de timp, datorită unei diferenţe de nivel termic. Unitatea de măsură este *coeficientul de conductivitate termică*, λ, în cal/cm·s·grd sau kcal/m·h·grd (v. Manualul inginerului chimist, vol. III, p. 725). Valorile lui λ pentru unele hidrocarburi pure sînt date în Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1684.

Pentru fracţiuni de ţiţei în intervalul de temperatură dintre 0 şi 300° C valoarea lui λ se determină cu formula empirică

$$\lambda = \frac{0,00028}{d_{15}} (1 - 0,00054t), \qquad (37$$

unde t este temperatura la care se află stratul de lichid, în °C.

Presiunea nu influenţează apreciabil valoarea lui λ.

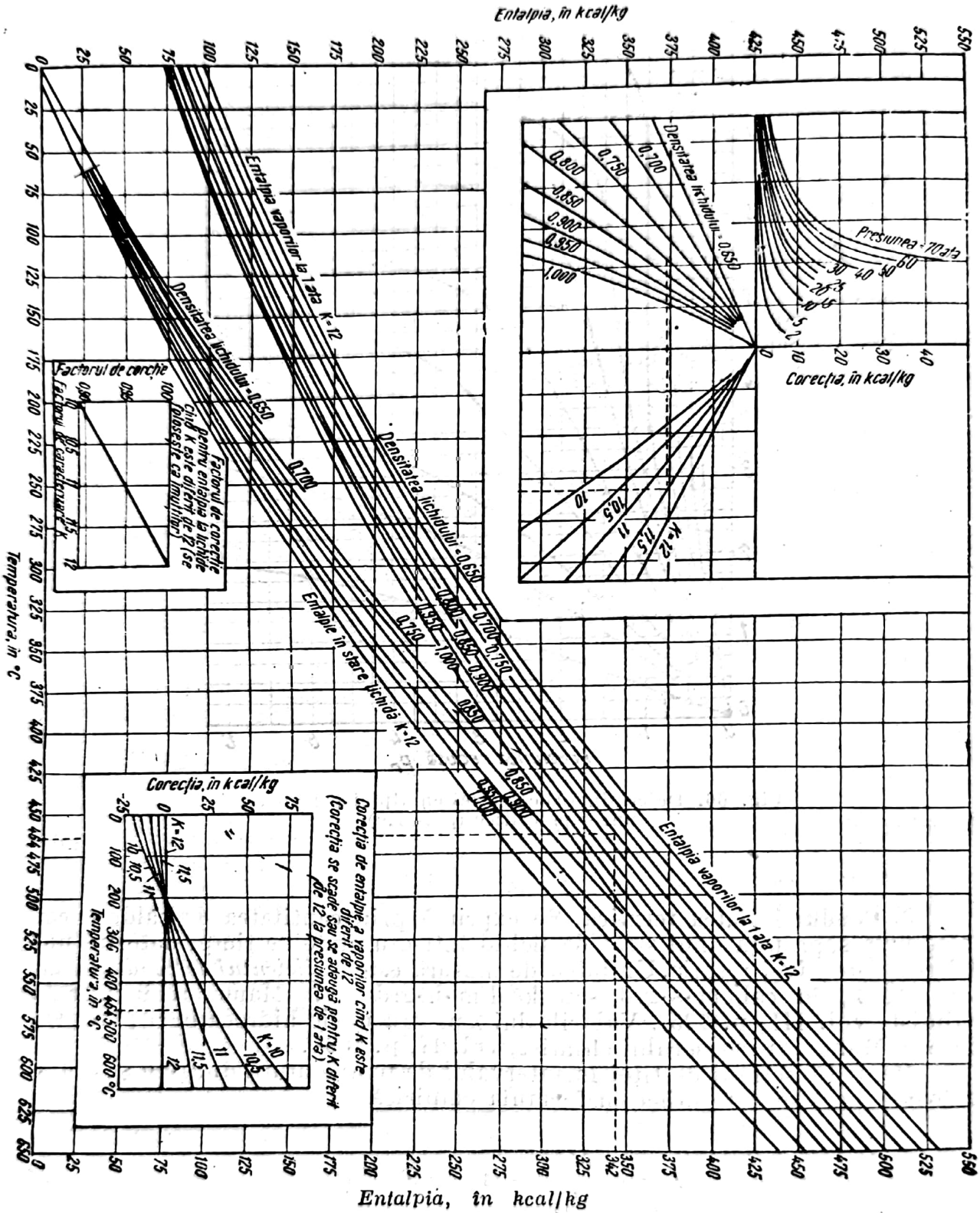


Fig. 67. Grafic general pentru calculul entalpiei fracțiunilor de țiței.

Scanned with OKEN Scanner

ε) **Putere calorifică** (v. şi Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1961). Puterea calorifică, raportată la condiţia standard iniţială (20°C) a fracţiunilor lichide, se poate calcula cu formulele empirice:

$$H_s = 12\,400 - 2\,100d_{15}^2, \tag{38}$$

$$H_i = 10\,090 + 755d_{15} - 2\,100d_{15}^2. \tag{39}$$

Aceste formule sînt suficient de exacte (± 1% eroare) şi sînt calculate pentru fracţiuni din ţiţeiuri intermediare.

În fig. 68 este reprezentată grafic variaţia puterii calorifice, cu densitatea fracţiunii.

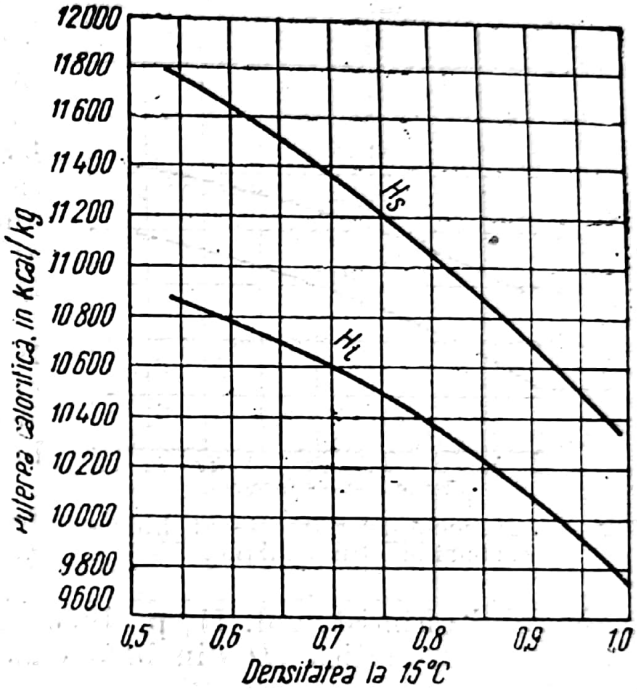


Fig. 68. Diagramă pentru determinarea puterii calorifice.

Proprietăţi optice

α) **Culoare şi reflex**. Culoarea ţiţeiului, ca şi reflexul pe care-l prezintă cînd este privit prin reflexie, se datoreşte substanţelor complexe, în special compuşilor cu oxigen şi cu sulf, răşinilor (galben-brun) şi asfaltenelor (violaceu-negru). Hidrocarburile sînt, în general, incolore; numai unele, aromatice policiclice, sînt slab colorate (albastru-verde).

Fracţiunile de ţiţei, distilate sau dezasfaltate prin extracţie selectivă, sînt cu atît mai intens colorate, cu cît greutatea lor moleculară şi densitatea cresc.

Culoarea fracţiunilor (prin transparenţă) se caracterizează prin nuanţă: benzinele sînt albe, petrolul lampant distilat este galben-cenuşiu („galben-murdar"), motorina şi uleiul uşor sînt portocalii, iar uleiurile medii liberate complet de răşini şi de asfaltene au culoarea roşie-rubin.

Aceste nuanţe caracteristice sînt denaturate prin prezenţa unor substanţe nedorite, diolefine sau aromate oxidate (anhidride şi compuşi ciclici chinonici cromofori), în benzinele de cracare şi în petroluri; răşini, în motorine şi uleiuri, cum şi emulsii şi suspensii coloide de substanţe cu solubilitate limitată (apă, naftenaţi). Observarea nuanţelor şi măsurarea intensităţii lor (după STAS 34-49) dau o indicaţie asupra purităţii fracţiunilor.

Reflexul se observă la toate fracţiunile medii şi grele şi prezintă două nuanţe caracteristice: albastru-violaceu, pentru fracţiunile din ţiţeiurile neparafinoase (foarte intens la cele bogate în asfaltene), şi verde-portocaliu (măsliniu), la fracţiunile ţiţeiurilor parafinoase.

Reflexul caracteristic se datoreşte fluorescenţei unor substanţe din masa lichidă, cum şi efectului Tyndall, produs de suspensii coloide.

Scanned with OKEN Scanner

Culoarea şi reflexul sînt proprietăţi caracteristice de recunoaştere pentru fracţiunile de ţiţei.

β) **Activitatea optică.** Fracţiunile de ţiţei sînt, în general, optic active. Această proprietate, încă insuficient studiată, poate da unele indicaţii asupra structurii chimice predominante a unor fracţiuni (mai ales uleiurile medii şi grele). Rotaţia este, mai în toate cazurile, pozitivă (fracţiuni dextrogire).

Dintre hidrocarburi, cele parafinice şi aromatice sînt optic inactive. S-a constatat, însă, că cicloparafinele şi, în special, cele policiclice, au o activitate optică apreciabilă; aceasta explică activitatea deosebită a ţiţeiurilor naftenice din regiunea Caucaz (Grosnîi $\alpha = 0{,}35$, Balachani $\alpha = 1{,}00$, în fracţiunile care distilă, la 8 mm col. mercur, între 260 şi 290°C).

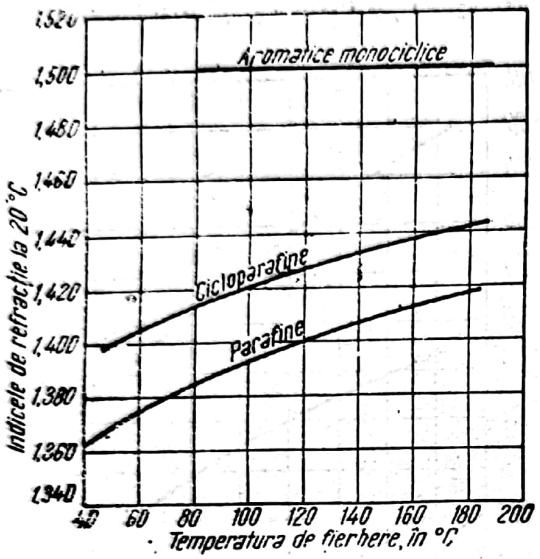


Fig. 69. Indicele de refracţie al hidrocarburilor din benzine.

γ) **Refracţia.** Refracţia este un mijloc valoros pentru identificarea hidrocarburilor şi pentru caracterizarea fracţiunilor de ţiţei. Fenomenul se produce cu atît mai intens, cu cît structura moleculară este mai complexă (v. Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1908). Parafinele refractă lumina mai puţin decît cicloparafinele şi acestea, mai puţin decît aromatele; în aceeaşi clasă de hidrocarburi, refracţia creşte cu densitatea.

Pentru măsurarea şi compararea fenomenului în studiul fracţiunilor de ţiţei se folosesc următoarele date:

Indicele de refracţie (v. Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1930). Se determină, de obicei, folosind lumina monocromatică (*D* din banda galbenă, 5893 Å) şi făcînd măsurările la 20°C $\left(n_D^{20}\right)$.

Valoarea lui pentru hidrocarburile din fracţiunile uşoare (sub 200°C) variază între 1,36 şi 1,42 pentru parafine, 1,400 şi 1,445 pentru cicloparafine monociclice şi între 1,495 şi 1,503 pentru aromatele monociclice (fig. 69).

Valorile foarte diferite ale indicelui de refracţie al hidrocarburilor din clasele principale prezente în ţiţei au dat posibilitatea să se elaboreze metode analitice foarte folositoare.

Din compararea valorilor indicelui de refracţie şi al densităţii unei fracţiuni, înainte şi după separarea hidrocarburilor aromatice (prin extracţie cu bioxid de sulf lichid sau prin sulfonare), se poate determina, cu suficientă precizie, conţinutul gravimetric de aromate din fracţiunile uşoare şi medii ale ţiţeiului.

Folosind factorii stabiliţi de Sahanen, Tiliceiev şi Virobianz se poate determina şi proporţia dintre parafine şi cicloparafine în aceste fracţiuni.

Refractivitatea. Între indicele de refracţie şi densitatea hidrocarburilor există o relaţie caracteristică, numită *refractivitate* (R_f), care se exprimă astfel:

$$R_f = n_D^{20} - \frac{d_{20}}{2}. \qquad (40)$$

Valoarea lui R_f este, practic, constantă, pentru hidrocarburile din aceeaşi clasă; astfel, pentru

Hidrocarbura	*Refractivitate, R_f*	*Hidrocarbura*	*Refractivitate, R_f*
Parafine	1,0461	Cicloparafine	1,0400
Olefine	1,0521	Cicloolefine	1,0521
Diene neconjugate . . .	1,0592	Ciclodiene conjugate . .	1,0643
Diene conjugate	1,0877	Aromate	1,0627

Refractivitatea este valoarea aditivă şi serveşte, împreună cu densitatea, la determinarea conţinutului de aromate şi nesaturate în benzină.

Refracţia specifică (v. Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1933). Refracţia specifică, r, se determină cu formula lui Lorentz:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_t}, \qquad (41)$$

unde n este indicele de refracţie;

d_t — densitatea, determinată la o aceeaşi temperatură.

Această funcţie poate fi exprimată şi ca refracţie moleculară R:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d_t}, \qquad (42)$$

unde M este greutatea moleculară a substanţei. Se determină R pentru o anumită lumină monocromatică, de obicei de sodiu (D).

Valoarea lui r este constantă; ea este independentă de starea corpului şi, fiind o proprietate aditivă, ea caracterizează în mod absolut substanţa şi

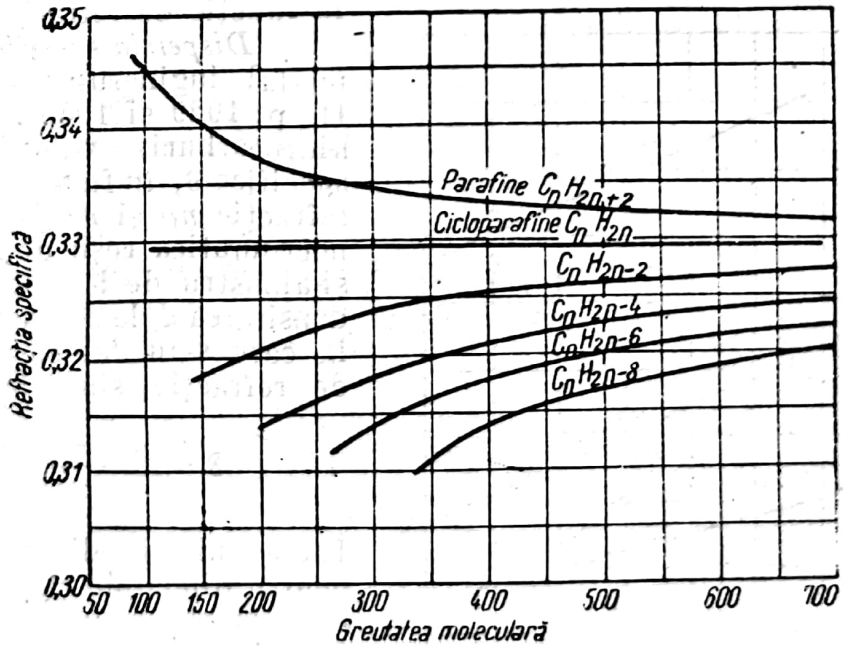


Fig. 70. Refracţia specifică a hidrocarburilor parafinice şi cicloparafinice.

structura ei chimică. Astfel, parafinele şi cicloparafinele pot fi recunoscute, în ce priveşte lungimea catenei sau structura ciclică (numărul de cicluri), folosind abaca din fig. 70, în care se arată variaţia refracţiei specifice, în funcţie de greutatea moleculară, pentru diferite tipuri de cicloparafine.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul fracţiunilor de benzină libere de hidrocarburi aromatice[1]), cu diverse puncte de fierbere, proporţia dintre parafine şi cicloparafine poate fi

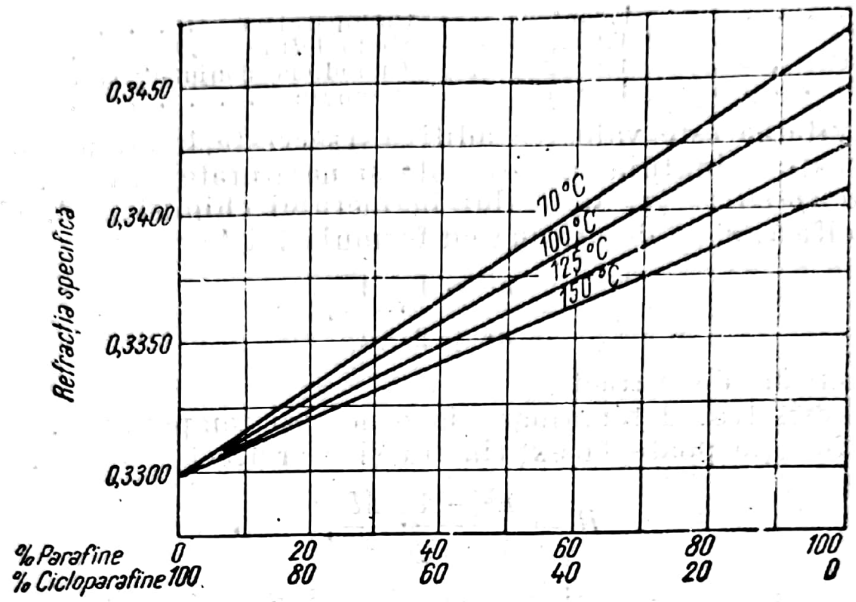


Fig. 71. Refracţia specifică a amestecurilor de parafine şi cicloparafine (benzine şi dezaromatizate).

determinată cu ajutorul diagramei din fig. 71, în care compoziţia este dată în funcţie de refracţia specifică.

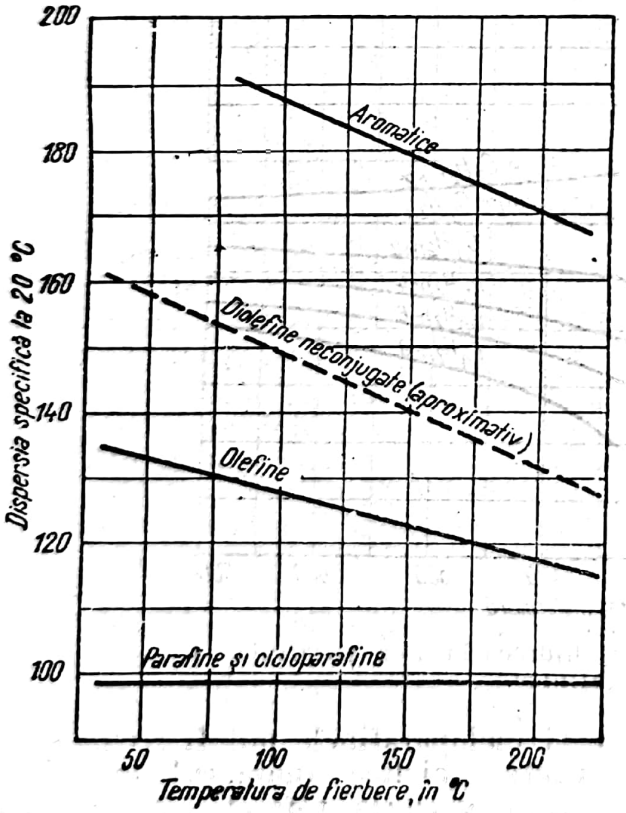


Fig. 72. Dispersia specifică a hidrocarburilor din benzine.

Dispersia specifică (v. şi Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1929 şi 1908). Pentru unele hidrocarburi, valorile dispersiei specifice δ, în funcţie de indicii de refracţie n_C şi n_F, în lumina monocromatică roşu de hidrogen (C) şi albastru de hidrogen (F), şi de densitatea d_t la aceeaşi temperatură la care s-au determinat şi indicii de refracţie, sînt date de relaţia

$$\delta = \frac{n_F - n_C}{d_t} \cdot 10^4. \quad (43)$$

Între valorile dispersiei specifice pentru diferitele clase de hidrocarburi există o deosebire foarte accentuată; în fig. 72 este reprezentată variaţia dispersiei specifice în funcţie de temperatura de fierbere a hidrocarburilor din cinci clase principale prezente în benzine.

1) Hidrocarburile aromatice se extrag fie cu bioxid de sulf lichid, fie prin sulfonare.

Pentru hidrocarburile saturate şi pentru amestecurile lor, δ_{20} are o valoare constantă cuprinsă între 97 şi 99.

Funcţia este liniară, iar valorile ei sînt aditive, ceea ce o face utilă pentru determinările cantitative de hidrocarburi în fracţiunile de ţiţei.

Proprietăţi electrice

α) **Starea electrică moleculară.** *Polaritatea* (v. şi Manualul inginerului chimist, vol. I, p. 80). Polaritatea permanentă sau indusă a componenţilor ţiţeiului are o importanţă deosebită în producerea fenomenelor de dispersie şi de asociaţii moleculare, cum sînt: tensiunea superficială, adsorbţia, liofilia sau oleofilia şi, în general, comportarea reciprocă a substanţelor în sisteme eterogene.

În ţiţei, pe lîngă hidrocarburi nepolare ($\mu = 0$), cum sînt parafinele liniare, cicloparafinele nesubstituite şi benzenul, naftalina etc. se găsesc şi izoparafine, cicloparafine şi aromate substituite, cum şi acizi, esteri, săpunuri, eteri, care au momente polare apreciabile (0,5—2 unităţi Debye) şi în care variaţia proporţiei în care sînt prezente poate slăbi sau poate intensifica fenomenele descrise.

Determinarea valorii momentului polar se face cu formula

$$\mu = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{T \cdot \frac{M}{D}\left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right]}, \qquad (44)$$

în care: T este temperatura, în °K;

M — greutatea moleculară a substanţei;

d — densitatea ei la o temperatură oarecare t, în °C;

ε — constanta dielectrică;

n — indicele de refracţie la aceeaşi temperatură t.

Polarizarea totală P_m a uleiurilor medii şi a celor grele se face în soluţie de un solvent nepolar (de exemplu, benzen), folosind următoarea formulă:

$$P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d}, \qquad (45)$$

în care: ε este constanta dielectrică a amestecului;

d — densitatea amestecului;

M_1 şi M_2 sînt greutăţile moleculare ale uleiului şi solventului;

f_1 şi f_2 — proporţia molară a celor doi componenţi.

β) **Capacitatea dielectrică.** În general, hidrocarburile sînt substanţe izolante. Prezenţa compuşilor polari (acizi, esteri, fenoli, răşini) în fracţiunile de ţiţei micşorează capacitatea dielectrică; îndepărtarea acestor compuşi, prin operaţii de rafinare (neutralizare, dezasfaltare, rafinare acidă), măreşte această capacitate.

Scanned with OKEN Scanner

Constanta dielectrică ε[1]) a hidrocarburilor şi a fracţiunilor de ţiţei este cuprinsă între 1,8 şi 3,2:

Substanţa	ε	*Substanţa*	ε	*Substanţa*	ε
Pentan	2,33	Xileni	2,50	Petrol	2,0—2,4
Hexan	1,88	Etil-benzen . . .	2,42	Motorină	2,3—3,1
Heptan	1,97	Mesitilen	2,30	Motorină rafinată	2,0—2,3
Octan	1,96	Benzină	1,8—2,2	Ulei distilat . .	2,6—3,2
Decan	1,96	Naftalină	2,70	Ulei transformat	2,1—2,3
Benzen	2,24	Tetralină	2,66	Parafină	2,0—2,4
Toluen	2,34	Decalină	2,13		

c) Caracterizarea şi clasificarea ţiţeiurilor

α) **Analiza compoziţiei chimice a ţiţeiurilor.** Complexitatea amestecului de componenţi face practic imposibil studiul chimic al ţiţeiurilor, prin metodele analitice curente: fracţionare şi identificare. Pînă azi numai componenţii uşori şi cei medii (din benzine şi petrol) au putut fi separaţi şi recunoscuţi analitic; din fracţiunile mai grele (motorine şi uleiuri) nu au putut fi izolaţi decît cîţiva compuşi chimici caracteristici.

Metodele de separare utilizate în acest scop sînt:

a) *distilarea fracţionată*, cu coloane de rectificare de mare eficacitate.

b) *distilarea azeotropă*, cu alcooli, anilină, cetone, acid acetic, glicoli;

c) *distilarea moleculară*, la presiuni joase (pînă la 0,0001 mm col. mercur;

d) *cristalizarea*, la temperaturi progresiv scăzute, care, asociată cu precipitări în solvenţi diferiţi, permite o fracţionare a hidrocarburilor cristalizabile (izoparafine, parafine liniare, aromate policiclice şi monociclice, cicloparafine), cum şi a hidrocarburilor pseudocristaline, care formează geluri sticloase la temperaturi determinate;

e) *dizolvarea selectivă* cu bioxid de sulf lichid, cianuri alchilice, anilină, cetone, nitrobenzen, pentru hidrocarburi uşoare şi medii (p. f. pînă la circa 300°C), şi furfurol, fenoli, bioxid de sulf lichid + benzen, pentru hidrocarburi grele, răşini, asfaltene;

f) *adsorbţia* în silice coloidă (silicagel), pentru separarea benzinelor şi a petrolului în fracţiuni după clase şi a parafinelor superioare de izoparafine.

Combinarea acestor metode de separare a grupelor de compuşi poate duce la izolarea acestora din urmă; au fost executate lucrări de mare amploare, prin care s-au putut separa toţi compuşii chimici prezenţi (benzine) sau cei mai mulţi dintre ei (petrol, motorină, uleiuri), identificîndu-i prin metode fizice şi dozîndu-i.

Pe lîngă metodele curente de identificare, folosite în chimia organică: punctul de topire, punctul de fierbere, densitatea, indicele de refracţie (refracţia specifică, dispersie specifică), analiza elementară, sulfonare, nitrare, halogenare etc., se foloseşte azi, într-o măsură crescîndă, *spectrometria*.

Se ştie că hidrocarburile sînt transparente pentru radiaţiile spectrului vizibil, dar în domeniile radiaţiilor infraroşii şi ultraviolete ele dau naştere la benzi de absorbţie situate la anumite lungimi de undă, care sînt caracteristice, în general, pentru structurile de bază (parafine, olefine, aromate etc.) şi, în

[1]) ε este raportul dintre capacitatea unui condensator, cînd între plăcile lui se află substanţa analizată, şi capacitatea, cînd între plăci este vid (v. şi Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1697).

particular, pentru anumiţi compuşi chimici cu proprietăţi deosebite (benzenul, stirenul, ciclopentanul, ciclohexanul etc.).

Astfel, domeniul 1...7 μ (10 000...70 000 Å în infraroşii) este caracteristic pentru prezenţa radicalilor $-CH_3$ şi $>CH_2$, iar domeniul 7...25 μ, pentru cercetarea stereoizomeriei cis-trans. Tot astfel, în domeniul 2 000...4 000 Å se pot cerceta olefinele, dienele liniare şi ciclice.

Cercetarea spectrelor de absorbţie în infraroşii permite identificarea claselor principale prin maximele de intensitate, care se situează astfel:

pentru parafine, la 1,20 μ şi la 1,38...1,42 μ;
pentru aromate, la 1,14 μ (benzen), la 1,43 μ şi 1,70 μ (homologi);
pentru olefine, la 6,10 μ.

Spectrele în ultraviolet permit şi dozarea hidrocarburilor aromatice:
pentru benzen şi omologi, absorbţie în banda 2 400... 2 800 Å;
pentru naftalină şi omologi, absorbţie în banda 2 600... 3 100 Å;
pentru fenantren, absorbţie în domeniul peste 3 700 Å.

Dozarea unui compus se face măsurînd intensitatea absolută a radiaţiei maxime din domeniul respectiv.

Pentru cercetarea chimică a hidrocarburilor se folosesc cu succes spectrele Raman, care sînt foarte precise în cazul dozării parafinelor şi cicloparafinelor inferioare (C_3...C_8) şi al cicloparafinelor mono- şi biciclice.

Pentru studiul parafinelor superioare se folosesc diagramele produse de razele X.

Toate aceste mijloace de cercetare, care nu constituie o metodă unică de lucru, ci metode disparate, care se asociază, după nevoie, într-o înlănţuire logică, se aplică de obicei în cazul studiilor cu scop ştiinţific imediat.

β) **Cercetarea fracţiunilor tehnice din ţiţei.** Fracţiunile care se separă din ţiţei, prin prelucrarea curentă, au proprietăţi fizice şi, deci, anumită compoziţie chimică, determinată de cerinţele utilizării lor. Această condiţionare face necesară aplicarea unui alt procedeu de caracterizare a produselor ce trebuie obţinute prin prelucrare; caracterizarea se face prin analize tehnice şi determinări de constante sau de asociaţii de constante, care toate trebuie să poată fi efectuate relativ repede şi cu aparate cît mai simple.

1. *Analiza cantitativă.* Fracţionarea ţiţeiului se face, în deosebi, pentru a obţine cele două categorii de produse principale: fracţiunile volatile (benzine, petroluri, motorine), care servesc la fabricarea combustibililor de motoare şi de focare speciale, şi fracţiunile vîscoase (lubrifianţi).

Separarea acestor fracţiuni se face prin distilare (atmosferică şi, respectiv, în vid), şi proporţia potenţială de fracţiuni în ţiţei se face prin următoarele metode de laborator:

— distilarea în cazanul de doi litri, metoda STAS 2150-51: „Determinarea randamentului în produse de primă distilare"; prin această metodă se stabileşte conţinutul procentual de fracţiuni primare";

— distilarea la presiune joasă a păcurii rezultate la distilarea ţiţeiului (ca mai sus), în scopul obţinerii de fracţiuni de uleiuri; aparatul este descris în STAS 1951-50;

— distilarea fracţiunilor uşoare ($C_1 \cdot \cdot \cdot C_8 \cdot \cdot \cdot C_{10}$), cu dozare volumetrică ce se execută în aparatul Podbielniak [13] sau în aparatul TIATIM-51 [14].

2. *Definirea calitativă a fracţiunilor de ţiţei.* Fracţiunile sînt amestecuri omogene de hidrocarburi din clasele următoare: parafine liniare şi ciclice, cicloolefine şi ciclodiene, diverse clase din familia aromatelor, hidrocarburi mixte şi compuşi complecşi cu oxigenul, sulful, azotul. Pentru scopurile practice principale (ardere, ungere, dizolvare selectivă) nu interesează compoziţia

Scanned with OKEN Scanner

chimică absolută a compuşilor prezenţi în fracţiuni, ci proporţia în care sînt prezente, în totalitatea fracţiunii, structurile de bază, care au valoarea unor fracţiuni organice. Aceste structuri de bază sînt: legătura simplă în catene deschise (structura parafinică), dubla legătură, una sau mai multe neconjugate, în catene deschise sau ciclice (structura olefinică), legătura simplă exclusivă în cicluri (structura naftenică) şi ciclul benzenic (structura aromatică).

Aceste structuri imprimă moleculei o variaţie a densităţii, a punctului de fierbere şi a celui de topire, un anumit increment al refracţiei, anumite proprietăţi de absorbţie a radiaţiilor de lumină, o anumită polaritate, şi, bineînţeles, modifică proporţia dintre hidrogen şi carbon.

Cercetînd proprietăţile fizice caracteristice şi compoziţia elementară se poate avea o determinare exactă nu a compuşilor prezenţi într-o fracţiune şi a proporţiei lor, ci o determinare a structurilor chimice de bază, fie ea chiar mai puţin precisă.

În cazul fracţiunilor uşoare (p. f. sub 200°C), structurile de bază sînt grefate pe compuşi separaţi; hidrocarburile mixte[1]) sînt rare în benzine şi aceasta face ca determinarea structurilor să fie, în acelaşi timp, şi o determinare cantitativă de clase.

D o z a r e a c l a s e l o r d e h i d r o c a r b u r i . Dozarea aromatelor din benzinele primare se face volumetric, prin sulfonare, şi gravimetric,

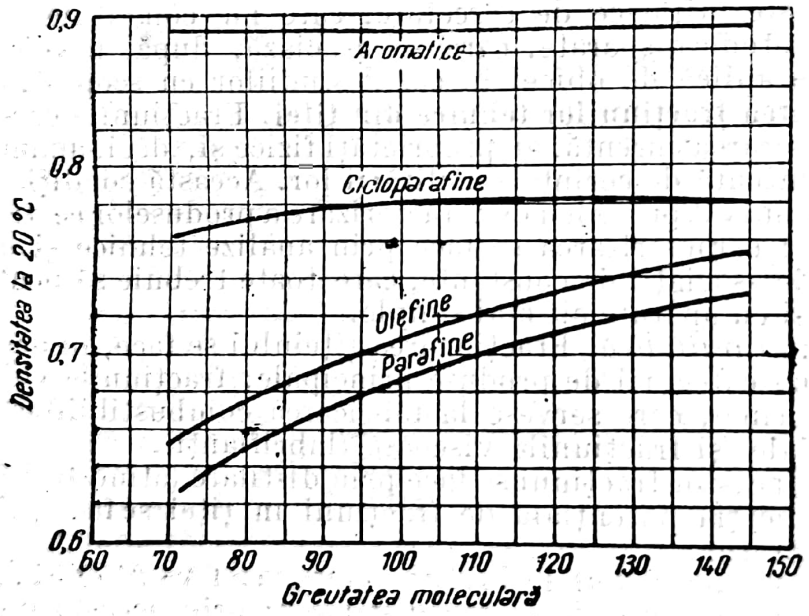


Fig. 73. Variaţia densităţii hidrocarburilor din benzine, în funcţie de greutatea lor moleculară.

prin determinarea punctului critic de dizolvare în anilină (STAS 25-49). Dozarea cicloparafinelor şi a parafinelor se face, asupra benzinei eliberate de aromate, prin compararea densităţii fracţiunii şi a refractivităţii ei.

[1]) În mod absolut ar trebui să se considere toluenul şi etilbenzenul ca hidrocarburi mixte parafino-aromate; dar caracterul parafinic este neînsemnat (1 atom de carbon, respectiv 2) faţă de caracterul aromatic al ciclului.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul cînd benzina conţine olefine, dozarea şi eliminarea lor se face prin bromurare.

În fracţiunile mai grele (petrol, motorine), această metodă generală de dozare, bazată pe sulfonare nu mai poate fi aplicată din cauza prezenţei hidrocarburilor mixte.

Dozarea structurilor de bază. Metoda generală, care se numeşte „analiza ciclurilor" şi prin care se poate determina proporţia de structuri parafinice, naftenice şi aromatice, se bazează pe cercetarea în paralel a unor constante caracteristice pentru aceste structuri, cum sînt: compoziţia elementară (H : C), refracţia specifică, greutatea moleculară şi punctul de anilină. O astfel de relaţie este redată în fig. 70 [23] [1]).

Caracterizarea generală a fracţiunilor. *Relaţia densitate-greutate moleculară* este foarte caracteristică pentru diversele clase de hidrocarburi din benzine (fig. 73); cum cele două proprietăţi sînt aditive, valorile din diagramă pot servi la calculul conţinutului aproximativ de ciclo-parafine şi parafine, atunci cînd, prin metode chimice, au fost determinate conţinutul de aromate şi cel de olefine.

Relaţia directă dintre densitate şi temperatura de fierbere a hidrocarburilor pure este mai puţin interesantă, deoarece variaţia acesteia din urmă este puţin regulată. Pentru cazul amestecurilor de hidrocarburi, chiar ale celor mai grele, există relaţia care defineşte *factorul de caracterizare*:

$$K = 1{,}216 \frac{\sqrt[3]{T}}{d_{15}}.$$

Valoarea acestui factor variază între 9,5 (produse nesaturate, sărace în hidrogen) şi 12,8 (produse cu caracter saturat, parafinic). Astfel, pentru fracţiunile curente, care se obţin din ţiţeiurile din R.P.R., valoarea lui K este:

Fracţiunea	K
Distilate din ţiţei parafinos, tip Gura Ocniţei	12,5—13,0
Păcură din ţiţei parafinos, tip Gura Ocniţei	12,2—12,5
Distilate din ţiţei parafinos, tip Ceptura	12,2—12,5
Păcură din ţiţei parafinos, tip Ceptura	11,5—12,0
Distilate din ţiţei intermediar, tip Buştenari	11,2—12,0
Păcură din ţiţei intermediar, tip Buştenari	11,0—12,0
Distilate din ţiţei asfaltos, tip Moreni	10,5—11,0
Păcură din ţiţei asfaltos, tip Moreni	10,0—11,0
Benzine de cracare termică	11,5—11,8
Reziduu de cracare termică	9,8—10,5
Benzine de cracare catalitică	11,5—12,2
Motorină de cracare catalitică	10,5—11,0

Factorul de caracterizare este un bun corectiv pentru formulele empirice care se aplică fracţiunilor de ţiţei; astfel, în cazul relaţiilor:

densitate: temperatură de fierbere medie (fig. 42);
greutate moleculară: temperatură de fierbere medie (fig. 48);
căldură specifică (lichid): temperatură, densitate (fig. 56);
căldură specifică (vapori): temperatură, densitate (fig. 57);
căldură latentă de vaporizare: temperatură de fierbere medie (fig. 61);
entalpie: temperatură, presiune (fig. 67),

K este pus în paralel cu alţi parametri caracteristici ai compoziţiei chimice

[1]) Pentru cunoaşterea amănunţită a metodei, v. şi Debie N. C., Chimia petrolului, vol. II, Bucureşti, Editura Tehnică, 1951, p. 246.

ai fracţiunilor de ţiţei. În fig. 74 este reprezentată relaţia dintre factorul de caracterizare şi conţinutul în hidrogen pentru diverse fracţiuni (temperatură molară de fierbere medie între 33 şi 537,5°C).

Un alt parametru pentru caracterizarea chimică a fracţiunilor de ţiţei este *indicele de corelaţie* (I. C.). El este o mărime arbitrară, în funcţie de densitatea la 15°C (d_{15}) şi de temperatura molară de fierbere medie T, în °K. Expresia matematică este:

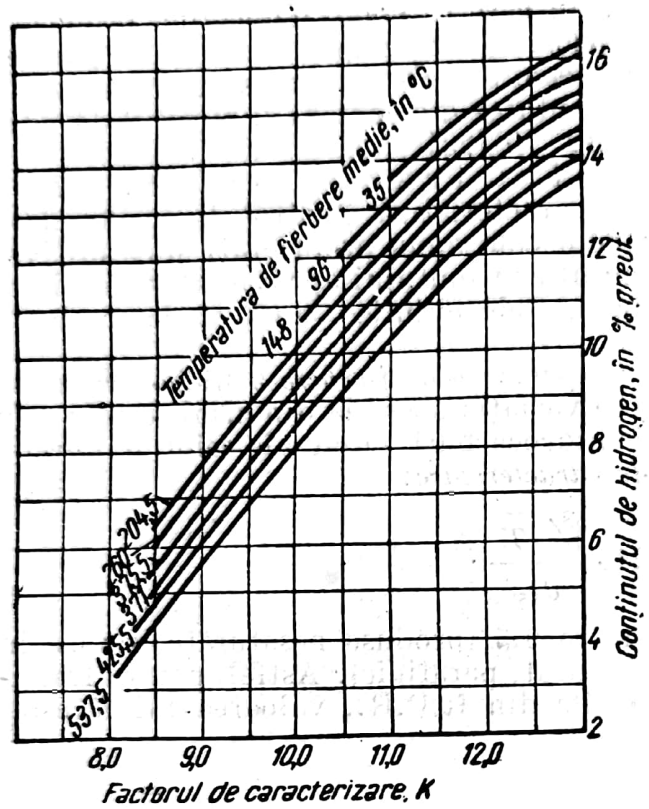


Fig. 74. Variaţia factorului de caracterizare K cu conţinutul în hidrogen.

$$\text{I. C.} = \frac{48\,640}{T} + \\ + 473{,}7d_{15} - 456{,}8, \qquad (46)$$

în care valorile constantelor sînt astfel alese, încît I. C. pentru benzen să fie 100, iar pentru parafine $C_6 \cdot \cdot C_8$ să fie 0 (zero).

Cu scara de 100 de unităţi dintre aceste două valori se poate caracteriza parafinicitatea hidrocarburilor pure, ca şi a amestecurilor. Cîteva valori indicative:

	I. C.
ciclohexan.....	51,4
α-metil-naftalină	124,9

Caracterizarea generală I.C.$<$ $<$ 25 denotă natura parafinică, cu proporţie predominantă de structuri parafinice; între 25 şi 75, ea denotă natură naftenică (intermediară); I. C. $>$ 75 în cazul fracţiunilor bogate în aromatice policiclice. Un parametru de caracterizare, care se poate aplica în cazul fracţiunilor medii şi al celor grele şi care are o strînsă legătură cu ceilalţi parametri ai structurii chimice este *constanta densitate-viscozitate*. Expresia matematică, după Pinkievici, are forma:

$$C_{DV} = \frac{10d_{20} - 1{,}723 - 0{,}7 \log \nu_{50}}{8{,}202 - 0{,}578 \log \nu_{50}} \qquad (47)$$

în care d_{20} este densitatea la 20°C;

ν_{50} — viscozitatea la 50°C, în cSt;

sau, în funcţie de viscozitatea la 100°C (ν_{100}):

$$C_{DV} = \frac{10d_{20} - 0{,}2193 - 0{,}34 \log \nu_{100}}{7{,}711 - 0{,}023 \log \nu_{100}}. \qquad (48)$$

Valorile constantelor sînt astfel alese, încît valoarea C_{DV} să varieze între 0,725 (fracţiuni de natură parafinoasă) şi 0,980 (fracţiuni de natură foarte asfaltoasă).

Scanned with OKEN Scanner

Relaţiile, suficient de precise pentru calculele curente, dintre constanta densitate-viscozitate şi alţi parametri ai structurii chimice sînt reprezentate grafic în fig. 75 (factor de caracterizare) şi fig. 76 (indice de viscozitate).

Un alt parametru variabil, care este legat de natura chimică a fracţiunilor şi care stabileşte o relaţie între densitate şi structura chimică (punctul de anilină) este *indicele Diesel*. Valoarea lui creşte cu gradul de parafinicitate, ceea ce rezultă din fig. 15, în care este reprezentată grafic variaţia lui cu punctul de anilină, cu factorul de caracterizare şi cu cifra cetanică.

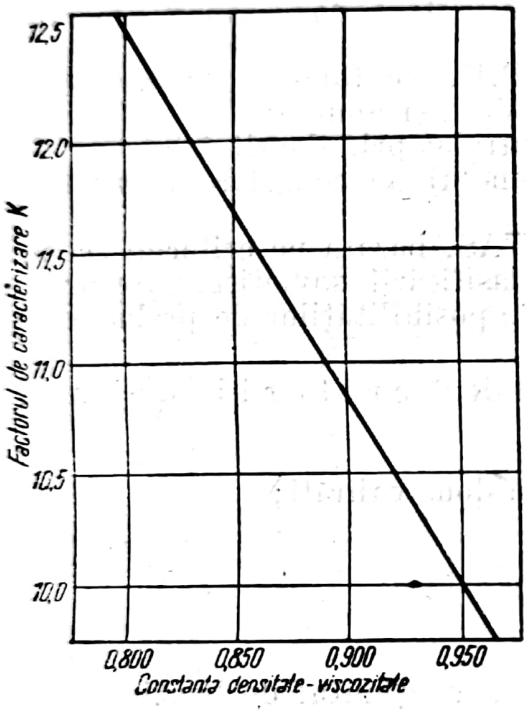


Fig. 75. Variaţia factorului de caracterizare K cu constanta densitate-viscozitate.

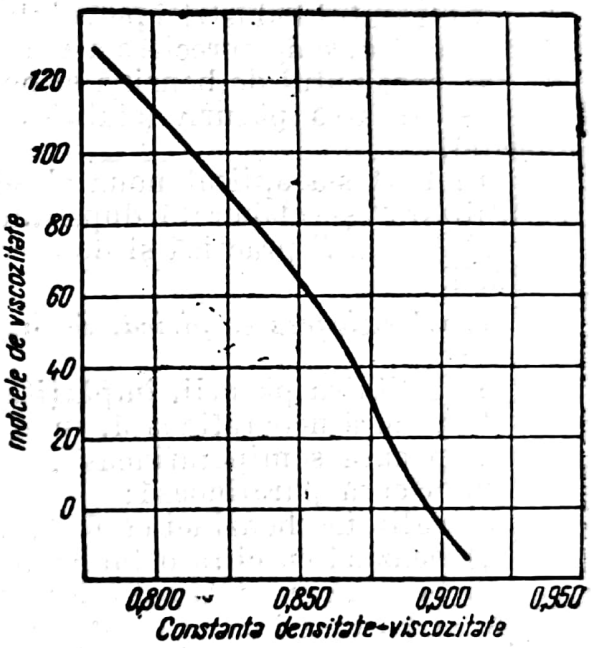


Fig. 76. Variaţia indicelui de viscozitate cu constanta densitate-viscozitate.

γ) **Clasificarea ţiţeiurilor.** Numărul mare de substanţe conţinute în ţiţei, hidrocarburi din diferite clase şi compuşi complecşi ai lor, cum şi variaţia proporţiei în care se găsesc amestecate aceste substanţe, fac să existe o infinitate de tipuri de ţiţei. Pentru o clasificare a lor ar fi, deci, imposibil de ales un criteriu unic de grupare a proprietăţilor, de aceea, s-au propus mai multe principii de clasificare, care, în majoritatea lor, nu sînt în legătură cu compoziţia ţiţeiului, ci cu condiţiile de producţie sau de utilizare.

După ce au fost folosite numeroase clasificări, în funcţie de densitate, viscozitate, congelare, sau compoziţie elementară, s-a propus gruparea după caracterul chimic predominant. În acest caz, s-au făcut clasificări după următoarele criterii:

a) parafinos-asfaltos;

b) parafinos-naftenic-asfaltos;

c) parafinos-naftenic-aromatic-asfaltos.

Determinarea caracterului predominant se făcea după densitatea anumitor produse sau după punctul de congelare al păcurii. În modul acesta s-a ajuns

la multiple combinaţii de proprietăţi, din care se dă un exemplu (după Popescu-Voiteşti):

1) parafinos: ţiţeiul de Moreni (Meotic) şi cel de Pennsylvania;
2) naftenic: ţiţeiul de Grosnîi;
3) aromatic: ţiţeiul de Borneo-Koetei, Java;
4) parafino-naftenic: ţiţeiul de Baku;
5) parafino-nafteno-aromatic: ţiţeiul de California şi cel de Gura Ocniţei (Dacian);
6) nafteno-aromatic: ţiţeiul octanic de Moreni, Băicoi.

Această clasificare este subiectivă şi arbitrară, deoarece se bazează pe proprietăţi aparente medii, care pot fi rezultanta a două sau a mai multor proprietăţi cu totul opuse.

În trecutul industriei petrolului din R.P.R. s-au folosit concomitent două criterii arbitrare de apreciere a valorii unui ţiţei, şi anume:

— conţinutul de benzină şi petrol (controlat prin densitate);
— calitatea păcurii (stabilită prin punctul de congelare la viscozităţi diferite).

În 1951 s-a aplicat noua clasificare STAS, bazată pe criteriul „condiţii de utilizare" şi elaborată după modelul clasificării sovietice, care prezintă avantajul de a fi practică şi de a corespunde posibilităţilor de prelucrare din rafinării.

1. *Clasificarea empirică.* Se bazează pe două c r i t e r i i d e c a l i t a t e :

a) calitatea păcurii, împărţită în:
1) păcură neparafinoasă, subdivizată în două calităţi;
2) păcură semiparafinoasă;
3) păcură parafinoasă;
b) calitatea benzinei cu 60% la 100°C:
1) benzină cu cifra octanică peste 70;
2) benzină cu cifra octanică sub 69,5;

şi u n c r i t e r i u d e c a n t i t a t e : conţinutul de benzină care se referă la:

1) procentul de benzină 60% la 100°C la ţiţeiurile avînd benzină cu peste 70 ON;
2) procentul de benzină cu 185°C punct final de distilare (benzină grea + benzină uşoară) la celelalte ţiţeiuri.

Pentru uşurinţă se foloseşte un sistem de nomenclatură constituit din litere mari cu indici, care reprezintă criteriul „calitate", şi litere mici, care reprezintă criteriul „cantitate" de benzină.

În tabela 66 sînt date explicaţiile necesare.

Această clasificare este numai indicativă şi serveşte în regiunile de producţie în care proprietăţile generale ale ţiţeiurilor sînt cunoscute.

2. *Clasificarea tehnologică.* Modul de analizare sumară a ţiţeiului şi de caracterizare a fracţiunilor face obiectul standardului 1951-50. Prin acest standard se stabileşte calitatea benzinei, a petrolului şi a uleiurilor, prin limite corespunzătoare proprietăţilor cerute produselor finite; există o strînsă legătură între mijloace şi scop.

Ţiţeiurile se împart în clase după conţinutul în sulf total; în subclase, după conţinutul în răşini şi asfaltene, şi în grupe, după conţinutul în parafină cristalizabilă.

Benzina şi petrolul sînt caracterizate prin cifra octanică, iar uleiurile, prin indicele de viscozitate (direct prin constanta densitate-viscozitate).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 66. Caracteristicile clasificării româneşti a ţiţeiurilor

a) *Criteriul „calitate"*

Indicative	Caracteristici limitative
Ţiţeiuri neparafinoase clasa „A"	A_1 { Păcură sub —15° (bună pentru uleiuri) / Benzină uşoară cu ON peste 70
	A_2 { Păcură inaptă pentru uleiuri / Benzină uşoară cu ON peste 70
	A_3 { Păcură sub —15° (bună pentru uleiuri) / Benzină uşoară cu ON sub 70
	A_4 { Păcură inaptă pentru uleiuri / Benzină uşoară cu ON sub 70
Ţiţeiuri semiparafinoase clasa „B"	Păcură cu punct de congelare între —14° şi + 19°C
Ţiţeiuri parafinoase clasa „C"	Păcură cu punct de congelare peste + 20°C

b) *Criteriul „cantitate"*

Indicative	Caracteristici limitative
Neparafinos A_1 şi A_2	tip „a" cu cel puţin 10% benzină uşoară tip „b" cu 5—10% benzină uşoară tip „c" cu cel mult 5% benzină uşoară
Neparafinos A_3 şi A_4	tip „d" cu cel puţin 20% benzină uşoară + benzină grea
Semiparafinos B	tip „e" cu 15—20% benzină uşoară + benzină grea
Parafinos C	tip „f" cu cel mult 15% benzină uşoară + benzină grea

Pentru caracterizare se foloseşte o formulă de clasificare care este o simplă înşirare de cifre, reprezentînd, într-o ordine anumită, proprietăţile cheie ale ţiţeiului.

STAS 1951-50 conţine toate amănuntele necesare analizei şi formulării.

PROCEDEE DE FABRICARE A COMBUSTIBILILOR LICHIZI NATURALI

Amestecurile de hidrocarburi lichide necesare preparării combustibililor lichizi pot fi separate din gazele de sondă şi din ţiţei prin mijloace fizice — distilare fracţionată, absorbţie selectivă şi adsorbţie — care, practic, nu modifică întru nimic structura chimică a acestor hidrocarburi preexistente.

Scanned with OKEN Scanner

Fracţiunile separate prin aceste mijloace conţin mai totdeauna substanţe nocive, compuşi cu oxigen şi cu sulf, avînd caracter acid; ele sînt extrase prin spălare, sau prin adsorbţie, sau sînt descompuse cu ajutorul unor reactivi specifici, — operaţii care poartă numele de *rafinare*.

Procedeele de fabricare primară se grupează în: desbenzinarea gazelor de sondă, distilarea fracţionată a ţiţeiului şi rafinarea distilatelor.

a) Desbenzinarea gazelor de sondă

Separarea gazelor de ţiţei, fie că se face în sondă, fie în separatorul ei, este o operaţie imperfectă de fracţionare, prin care o bună parte din hidrocarburile condensabile în condiţiile atmosferice sînt luate de gazele propriu-zise. Aceste hidrocarburi sînt izopentanul (p. f. = 28°C), *n*-pentanul (p. f. = 36°C) şi omologii lui superiori pînă la octan şi nonan, care pot fi amestecate în benzine.

Extragerea hidrocarburilor lichide în condiţiile atmosferice din gazele de sondă se face condensîndu-le prin comprimare, prin absorbţie în hidrocarburi mai grele, sau prin adsorbţie pe medii poroase (cărbune activ, silice coloidă).

În cazul cînd gazele au un conţinut mare de apă (peste 15 g/m³) sau de compuşi cu sulf (peste 0,5% în greutate), ele se supun purificării (deshidratare şi, respectiv, desulfurare).

Deshidratarea se face cu săruri higroscopice (clorură de sodiu sau de calciu) sau, mai bine, cu deshidratanţi care se pot regenera (etilenglicol); pentru desulfurare se folosesc soluţii care reţin şi cedează uşor hidrogenul sulfurat şi mercaptanii gazoşi (soluţii de ortofosfat de potasiu, de fenolat de sodiu, de amine alifatice etc.).

α) **Desbenzinarea prin comprimare.** Comprimînd gazul şi răcindu-l apoi la temperatura de 25 — 30°C se produce o lichefiere parţială; hidrocarburile cu presiune de vapori scăzută se condensează. Se alege un astfel de nivel de comprimare, încît acestea să fie numai hidrocarburile cu puncte de fierbere peste 25 sau 30°C.

Instalaţia folosită în acest scop se compune din două sau din mai multe compresoare, legate în trepte, după fiecare treaptă făcîndu-se o răcire, care provoacă, respectiv, o condensare.

Pentru a obţine un condensat (gazolina) cu volatilitate potrivită amestecurilor din benzinele de automobile (ceea ce corespunde la o presiune de vapori de maximum 1,5 kgf/cm²), se comprimă gazul bogat în 2 — 3 trepte, pînă la cel mult 30 at, iar condensatul se răceşte la circa 25°C. Cu cît răcirea este mai intensă, cu atît gazolina este mai bogată în butan şi în propan, ceea ce provoacă instabilitatea la depozitare.

Instalaţiile de desbenzinare prin comprimare necesită un consum mare de energie şi, de aceea, acest procedeu nu este folosit decît în cazurile cînd comprimarea este necesară şi în alte scopuri (transport, gazlift).

β) **Desbenzinarea prin absorbţie în ulei.** Procedeul se bazează pe fenomenul prin care substanţe gazoase cu volatilitate mare se condensează parţial într-un lichid cu volatilitate redusă, prin crearea unui echilibru vapori-lichid (v. Manualul inginerului chimist vol. IV, p. 937).

Practic, operaţia, numită separare prin absorbţie, se face lăsînd să treacă gazul bogat, de jos în sus, prin coloane cu talere în care curge un lichid absorbant, de obicei o fracţiune medie din ţiţei (petrol sau motorină).

Scanned with OKEN Scanner

Legea după care se conduce absorbţia la temperatura t a unui component oarecare, se exprimă prin relaţia:

$$\pi y_g = P_0 x_g \text{ sau } \frac{y_g}{x_g} = \frac{P_0}{\pi} = p_g, \tag{49}$$

în care: π este presiunea totală exercitată de gazele şi de vaporii din incintă;
P_0 — presiunea componentului în stare pură la temperatura t;
x_g — fracţiunea molară a componentului solubil în faza lichidă;
y_g — fracţiunea molară a componentului solubil în faza gazoasă;
p_g — constanta de proporţionalitate.

Pentru a se mări producţia de componenţi separaţi din gaz trebuie să se micşoreze concentraţia y_g, ceea ce se traduce prin mărirea raţiei de mediu absorbant. Aceasta se realizează prin stabilirea de echilibre succesive într-o coloană cu talere.

Echilibrul este exprimat prin *coeficientul de extracţie* φ, a cărui valoare se determină din relaţia

$$\varphi = \frac{v_n - v_0}{v_n} \cdot 100, \tag{50}$$

în care v_n şi v_0 sînt concentraţiile molare ale gazului bogat şi, respectiv, ale celui sărac. În instalaţiile obişnuite, această valoare variază între 65 şi 85%.

Un alt parametru indicator pentru eficacitatea unei absorbţii este *factorul de absorbţie* A, care exprimă relaţia dintre cantitatea de absorbant L (% mol) şi cantitatea de vapori rămasă în gazul sărac V, în legătură cu constanta de echilibru k:

$$A = \frac{L}{k \cdot V}. \tag{51}$$

Cînd componentul care trebuie absorbit este mai volatil (k este mare), factorul de absorbţie este mic.

Absorbţia este influenţată de factorii fizici; astfel, A creşte cu presiunea şi scade cu creşterea temperaturii. Viteza vaporilor prin coloană are o anumită valoare optimă, deoarece, dacă este prea mică, nu se produce o dispersie activă a gazului în lichid, iar dacă este prea mare, timpul de contact este insuficient.

Raţia şi natura chimică a mediului absorbant influenţează factorul de absorbţie într-o mare măsură: A creşte cu cît $L{:}V$ creşte. Raţiile utilizate curent la gazele de sondă cu circa 80 — 130 g gazolină la 1 m³ sînt de circa 3:1 — 6:1 (în greutate).

Densitatea d şi greutatea moleculară M a mediului absorbant sînt legate de valoarea factorului de absorbţie prin relaţia

$$A = 22{,}4 \frac{gd}{kM}, \tag{52}$$

în care k este constanta de echilibru la temperatura de absorbţie, iar g este raţia de absorbant (1 dm³ la 1 m³ vapori condensabili). De aici se deduce că

Scanned with OKEN Scanner

fracţiunile bogate în aromatice sînt cele mai indicate ca absorbanţi, deoarece, la aceste hidrocarburi, raportul $d:M$ este mai mare decît la altele[1]).

Instalaţia de absorbţie se compune din două părţi distincte: secţia de absorbţie (îmbogăţirea uleiului absorbant) şi cea de desorbţie (regenerarea uleiului prin evacuarea gazolinei); fiecare dintre aceste două secţii este constituită dintr-o coloană cu echipamentul corespunzător: schimbătoare, pompe, separatoare[2]).

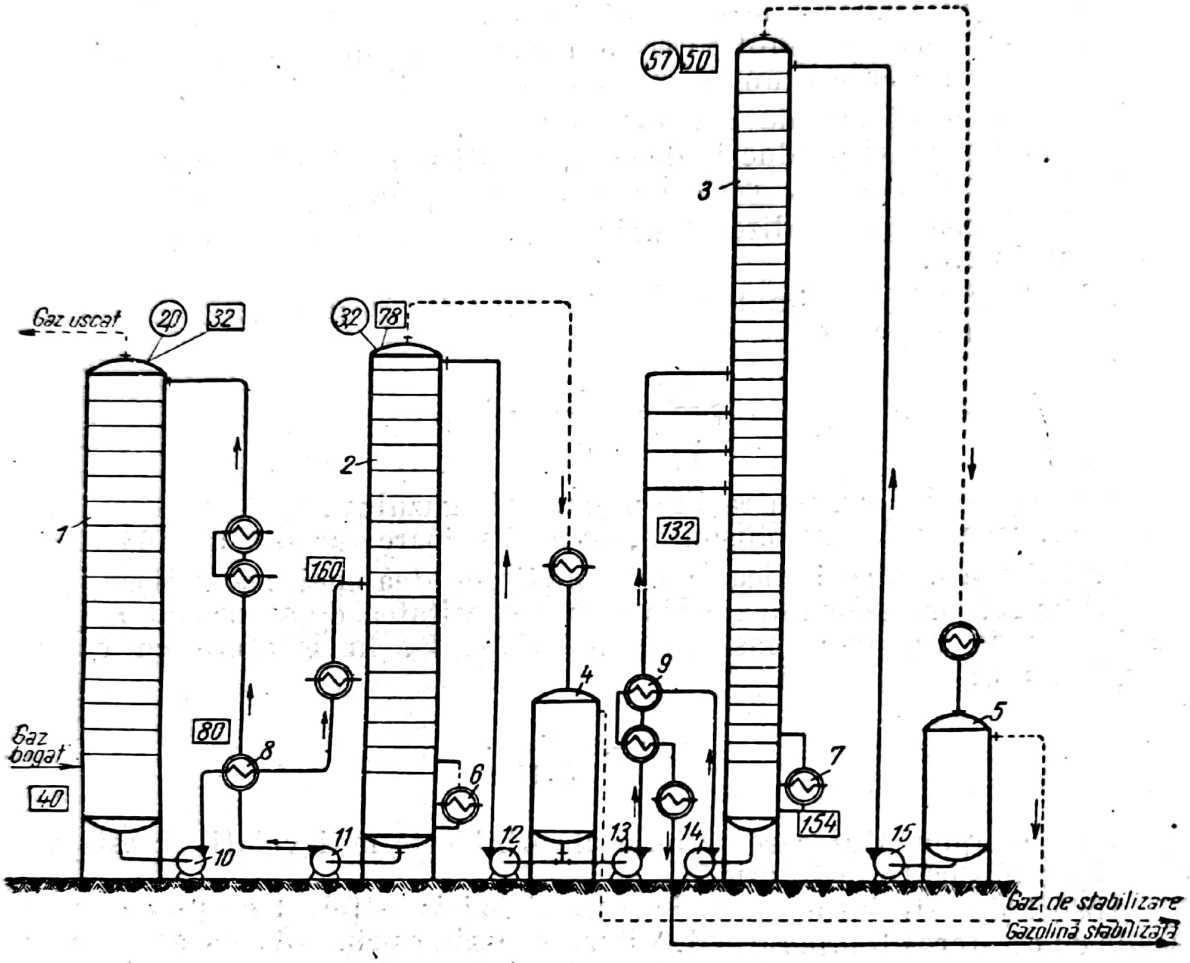


Fig. 77. Schema unei instalaţii de absorbţie a gazolinei din gazele de sondă:
1 — coloană de absorbţie; *2* — coloană de desorbţie; *3* — coloană de stabilizarea gazolinei; *4* şi *5* — separatoare; *6* şi *7* — fierbătoare; *8* şi *9* — schimbătoare de căldură; *10*, *11*, *12*, *13*, *14* şi *15* — pompe.

În fig. 77 este reprezentată schematic o astfel de instalaţie; ea este completată şi cu o coloană de stabilizare a gazolinei absorbite. Lîngă aparatele principale este indicat regimul tehnologic (cercuri: presiuni, în at; dreptunghiuri: temperaturi în °C). Într-o astfel de instalaţie, dintr-un gaz bogat cu un conţinut de gazolină de circa 100 — 150 g/m³ se obţine, cu un ran-

---

1) Condiţiile ce se cer unui bun absorbant sînt: interval de fierbere 185—285°C; punct de congelare sub —20°C; densitatea 0,820—0,850; liber de nesaturate şi de acizi organici.

2) În unele instalaţii mari sînt cîte două, trei coloane care lucrează în regimuri de presiune diferite.

dament de circa 90 — 92%, o gazolină stabilă (tensiunea de vapori, după STAS, este cuprinsă între 1,1 și 1,3 kgf/cm²), conținînd cel mult 60% *n*-butan, adică o fracțiune care poate fi amestecată în benzina de automobil sau în benzina de avion.

Absorbția cu ulei este foarte economică la presiuni de 1,5—4 at. La presiuni mai joase, coeficientul de extracție este prea redus și ar fi nevoie de coloane de absorbție prea înalte. Dacă presiunea este prea înaltă, instalația și întreținerea ei se scumpesc.

Acest procedeu se folosește la gaze de presiune medie, adică dintre acelea care nu sînt supuse la comprimări prealabile.

γ) **Desbenzinarea prin adsorbție în cărbune activ** (v. Manualul inginerului chimist, vol. IV, p. 1151). Dintre mediile adsorbante cunoscute, cel mai indicat este cărbunele activ preparat din mangal, din cărbune de piatră[1]) sau chiar din turbă.

Factorul de adsorbție crește cu presiunea și cu scăderea temperaturii; condițiile practic utilizabile sînt 0,5—1,5 at și 10 — 30°C. Umiditatea împiedică adsorbția; 5% apă în cărbune reduce cu 20 — 30% cantitatea maximă adsorbabilă; 20% apă o anihilează total.

Principiul de funcționare a instalațiilor de adsorbție este analog cu cel al instalațiilor de absorbție: gazul bogat trece prin cărbune activ, în care hidrocarburile condensabile ($C_4+\cdots$) se condensează; cărbunele este supus apoi desorbției prin încălzire cu abur direct, după care este răcit și uscat.

Această ordine a operațiilor se realizează, practic, în două moduri: trecînd gazul prin straturi nemișcate de cărbune activ (procedeu discontinuu) sau trecînd gazul (ascensiune) și cărbunele (cădere) în sens contrar (procedeu continuu).

Instalația de adsorbție discontinuă are ca aparat principal adsorbitorul. Acesta este un vas cilindric vertical, care conține un strat de cărbune activ, supus consecutiv la cele patru regimuri operative: adsorbția (I), vaporizarea (= desorbția, II), răcirea (III) și uscarea (IV). Pentru a evita neajunsurile discontinuității operațiilor, atît pentru instalația propriu-zisă, cît și, mai ales, pentru producătorii de abur, aer, energie, nu se construiește un singur adsorbitor, ci mai multe (4 — 8), care lucrează decalat, astfel încît fiecare operație să aibă continuitate trecînd de la un aparat la cel următor (procedeu semicontinuu).

Instalația de adsorbție continuă este constituită dintr-un aparat vertical complex — în care se fac concomitent toate operațiile, la diverse înălțimi — și din aparate ajutătoare, care servesc la ridicarea (transport pneumatic) grăunților de cărbune, la regenerarea acestuia și la separarea lui de praful de cărbune. Fig. 78 reprezintă schematic o astfel de instalație. Ea funcționează în modul următor: gazul bogat intră în partea inferioară a zonei de adsorbție (talerul 4_2); trecînd prin stratul mobil de cărbune activ, cedează gazolina și iese prin talerul 4_1.

Cărbunele încărcat cu gazolină intră în zona de vaporizare ($4_2\cdots4_4$) în care, încălzindu-se treptat cu aburul care se ridică din fundul turnului, cedează două fracțiuni de gazolină. În încălzitorul tubular din fundul turnului cărbunele descărcat se usucă, și de aici, cu ajutorul elevatorului pneumatic, este ridicat într-un siloz de unde revine în circuit, după ce a fost răcit în prealabil.

[1]) Industria sovietică fabrică și folosește un cărbune activ (marca AG, fabricat din antracit), care este foarte ieftin și are o capacitate de adsorbție remarcabilă (12—15% gazolină).

Un striper serveşte ca mijloc suplimentar pentru regenerarea cărbunelui, atunci cînd acţiunea zonelor *II* şi *III* nu este suficientă.

Presiunea de regim variază între 0,2 şi 2,0 at, iar temperatura creşte progresiv de la circa 25 pînă la 260°C, ceea ce asigură o bună regenerare a cărbunelui.

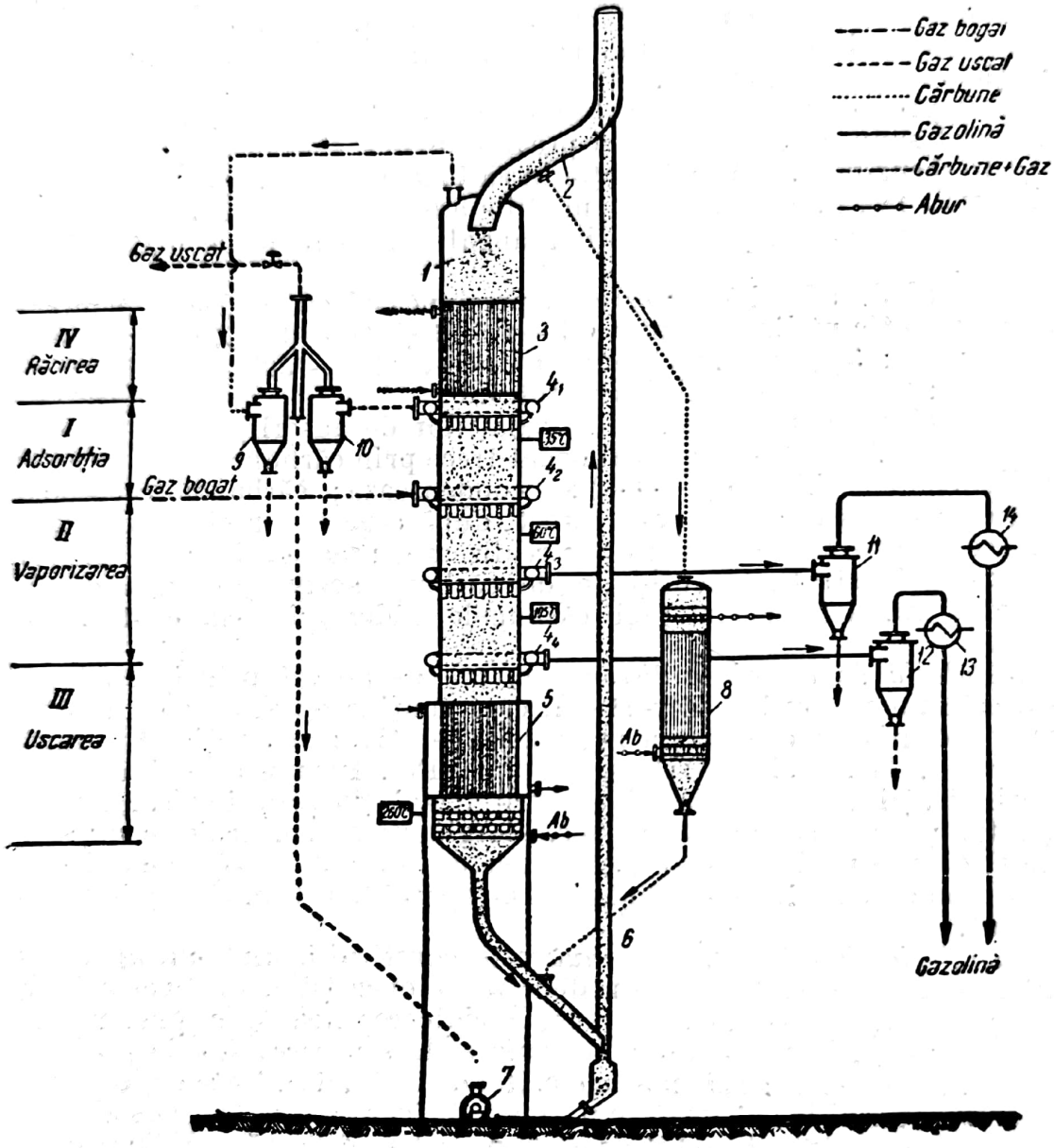


Fig. 78. Schema unei instalaţii de adsorbţie continuă cu cărbune activ:
1 — turn de adsorbţie; *2* — siloz de cărbune regenerat; *3* — răcitor tubular; $4_1 \ldots 4_4$ — talere găurite, cu şicane pentru separarea gazelor de cărbune; *5* — încălzitor tubular; *6* — elevator pneumatic; *7* — suflător de gaz uscat; *8* — striper pentru regenerarea cărbunelui; *9*, *10*, *11*, *12* — separatoare-ciclon pentru praful din gaze şi din vaporii de gazolină; *13* şi *14* — schimbătoare de căldură.

Instalaţiile continue sînt mai costisitoare, dar sînt mult mai avantajoase decît cele semicontinue (consum de abur 1,5 — 2,0 kg/kg gazolină, faţă de 4,0 — 5,5 kg/kg).

Faţă de instalaţiile de absorbţie cu ulei, instalaţiile de adsorbţie cu cărbune activ prezintă avantajul de a putea desbenzina şi gaze de joasă presiune; ele sînt însă mult mai voluminoase şi necesită consumuri mai mari.

Gazolina este calitativ superioară, deoarece, prin regimul de presiune mai joasă, proporţia molară a componenţilor volatili (C_3 şi $i-C_4$) este mult mai mică.

b) Distilarea ţiţeiului

(v. şi Manualul inginerului chimist, vol. IV, p. 993)

Gazolina este un component valoros pentru fabricarea combustibililor lichizi, dar are importanţă cantitativă mică. În exploatările normale ea reprezintă numai 1,5—2,5% din cantitatea de ţiţei extrasă, care este, de fapt, izvorul principal de combustibili lichizi. Din gama largă de hidrocarburi variate, conţinute în ţiţei, se pot prepara, prin separări de fracţiuni şi prin eventuale transformări ale acestora, aproape toate sorturile de combustibili gazoşi, lichizi şi solizi. Fie că ei se obţin direct sau prin transformări ulterioare, principala operaţie necesară pentru obţinerea lor este fracţionarea prin distilare.

Această operaţie se poate face prin vaporizări parţiale succesive sau prin vaporizare totală şi prin condensări succesive. Prima metodă este folosită în procedeul de distilare în bateriile de cazane şi necesită operaţii simple şi uşoare de condus, din care cauză el s-a dezvoltat chiar de la începutul industriei ţiţeiului (începutul secolului al XIX-lea).

O baterie de cazane constă dintr-o serie de cazane, aşezate în cascadă şi legate astfel, încît lichidul dintr-unul să curgă prin preaplin în cel următor. Cazanele sînt încălzite la temperaturi constante, dar diferite, care sînt cu atît mai înalte, cu cît cazanul este aşezat mai jos. Din fiecare cazan se vaporizează o fracţiune corespunzătoare echilibrului de faze din cazan; fracţiune care este apoi rectificată într-o coloană cu reflux.

În astfel de instalaţii se pot realiza fracţionări remarcabile, dar procedeul este costisitor, din cauza consumului mare de combustibil (2,5—4,0% asupra ţiţeiului). Reducerea acestui consum nu se poate realiza, deoarece eficacitatea încălzirii este foarte mică (7 500—8 500 kcal/m²·h). S-au construit instalaţii cu circulaţie forţată în jurul tubului-focar şi s-a obţinut o eficacitate mărită, de circa 15 000—18 000 kcal/m²·h, dar cu preţul unui consum de energie foarte mare (pompele calde de recirculare).

Bateriile de cazane prezintă şi un alt dezavantaj fundamental: încălzirea îndelungată a ţiţeiului, de cînd intră în preîncălzitoare şi pînă cînd iese din ultimul cazan, sub formă de păcură. Această încălzire are o acţiune chimică dăunătoare asupra fracţiunilor medii şi asupra celor grele.

Din aceste două cauze principale[1]), în ultimele două decenii, aproape toate instalaţiile cu cazane au fost înlocuite cu instalaţii tubulare.

În acestea, încălzirea nu se face în cazane, ci în serpentine de tuburi, încălzite în cuptoare (încălzire prin convecţie şi prin radiaţie).

Aceste instalaţii se bazează pe cea de a doua metodă, expusă mai sus; faptul că vaporizarea este independentă de încălzire, care se poate face la orice nivel de presiune, dă acestor instalaţii o flexibilitate deosebită. Încălzirea se face în tuburi, în care fluidul circulă cu viteze mari, ceea ce duce la o eficacitate mare a încălzirii (23 000—30 000 kcal/m²·h), raportată la suprafaţa

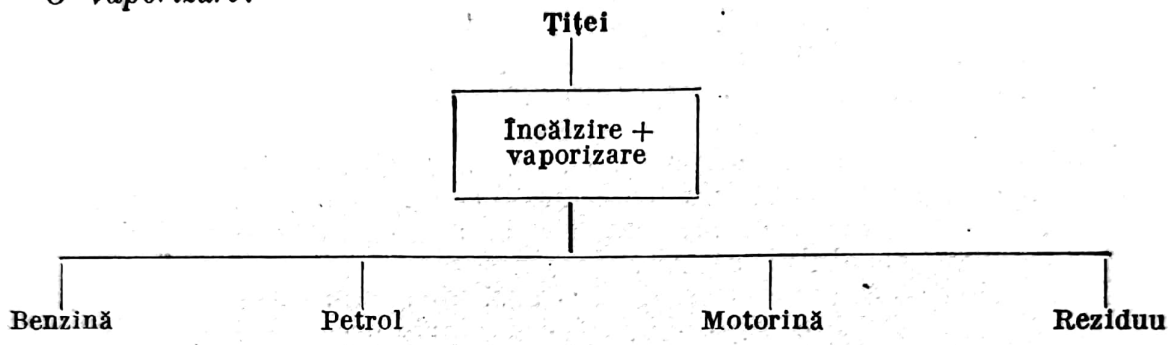
[1]) Trebuie să se ţină seama, de asemenea, de costul ridicat al investiţiilor şi al întreţinerii, de pericolul de propagare a incendiilor, de supravegherea greoaie.

totală a tuburilor, sau 80 000—95 000 kcal/m²·h, la suprafaţa proiectată (bătută direct de gazele de ardere sau de radiaţiile termice).

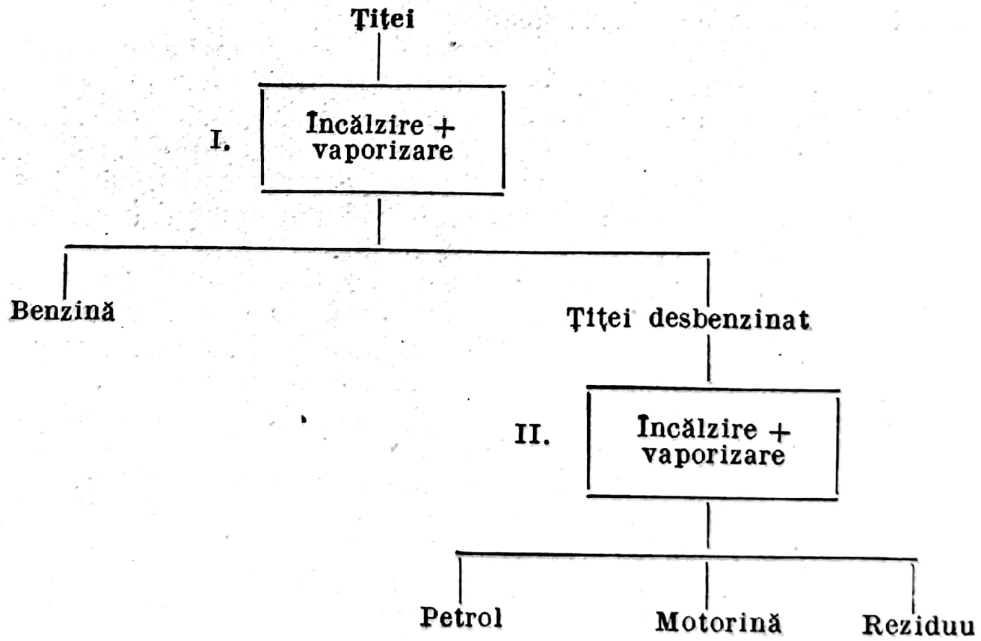
α) **Instalaţii tubulare de distilare atmosferică.** Aceste instalaţii sînt constituite din unul sau din mai multe cuptoare tubulare, în care se face încălzirea şi o vaporizare parţială dintr-una sau din mai multe coloane de rectificare, cu coloane de vaporizare secundară (stripere), din condensatoare, schimbătoare de căldură, pompe etc. Numărul aparatelor şi modul de conexare al lor depind de natura şi de puritatea materiei prime, de scopul urmărit, adică de tăierea mai mult sau mai puţin precisă a fracţiunilor, cum şi de considerente economice (utilizare raţională a căldurii, economie de material de construcţie, tablă, tuburi, armături etc.).

Se deosebesc două feluri de montaje: cu o singură vaporizare sau cu mai multe (de obicei, cu două vaporizări). Schemele de fracţionare sînt următoarele:

O vaporizare:



Două vaporizări:



Fiecare dintre aceste două scheme de lucru prezintă avantaje şi dezavantaje; alegerea uneia sau a alteia depinde de puritatea ţiţeiului, de conţinutul lui în benzină, de mărimea capacităţii de prelucrare şi de considerente economice (consum de combustibil, investiţii).

Scanned with OKEN Scanner

Instalaţii cu o singură vaporizare. În instalaţiile cu o singură vaporizare (fig. 79), ţiţeiul împins de o pompă, după ce este preîncălzit cu căldura produselor[1]) şi decantat sub presiune[2]), intră în cuptor, în care este încălzit pînă la temperatura maximă, necesară vaporizării motorinei. Cu această temperatură, care este de 270—295°C, pentru ţiţeiurile neparafinoase, şi de 300—315°C, pentru cele parafinoase, ţiţeiul intră în detentorul coloanei, unde se produc vaporizarea şi separarea vaporilor de reziduu; acesta, după ce este suflat cu abur

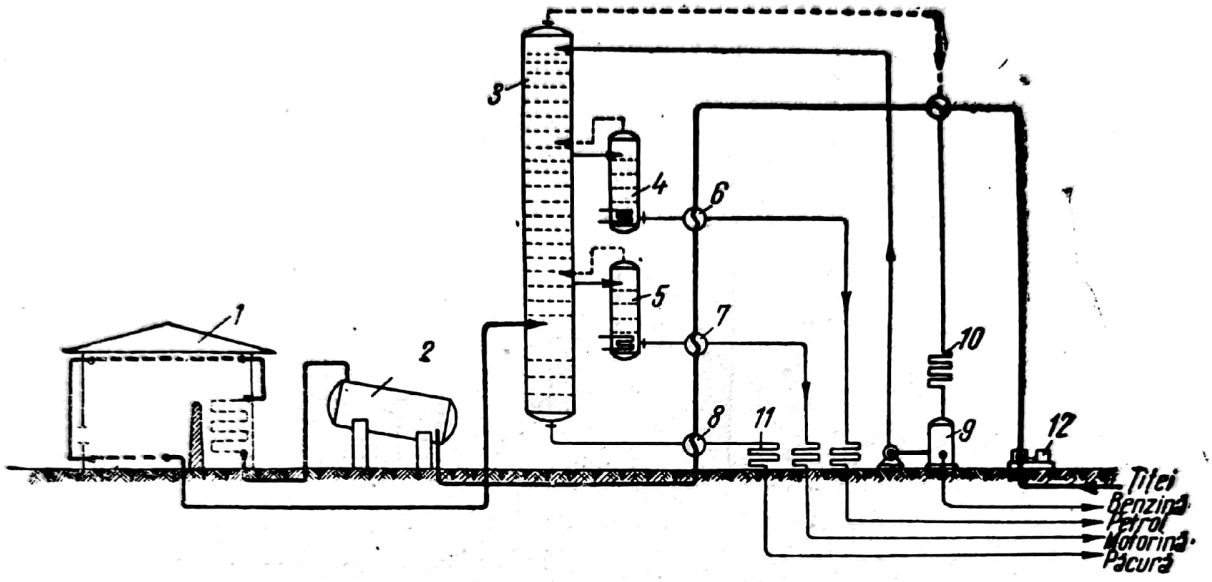


Fig. 79. Schema de principiu a unei instalaţii tubulare de distilare atmosferică, cu o singură vaporizare:
1 — cuptor; *2* — decantor; *3* — coloană; *4* şi *5* — stripere; *6*, *7* şi *8* — schimbătoare de căldură; *9* — schimbător cu reflux; *10* şi *11* — răcitori; *12* —pompă.

(stripat) pe 3—4 talere (de vaporizare), este evacuat şi răcit. Vaporii parcurg coloana, condensîndu-se treptat sub acţiunea indirectă a refluxului exterior; o parte din condensat este scoasă din coloană ca produse laterale, care sînt stripate în mod potrivit şi apoi sînt răcite. Vaporii fracţiunii celei mai volatile, împreună cu aburul (introdus atît în coloană, cît şi în cuptor), ies prin capul coloanei, sînt condensaţi prin răcire cu ţiţei sau cu apă şi se colectează în separatorul de reflux.

Aceasta este schema cea mai simplă a unei instalaţii tubulare, folosită mai ales la unităţile mici.

În instalaţiile mijlocii şi mari (2 500—4 500 t/zi), în care ţiţeiul trebuie separat într-un număr mai mare de fracţiuni (5—8), coloana de fracţionare, spre a nu fi prea înaltă[3]), se face din două bucăţi (fig.80); coloanele sînt legate în serie şi, funcţional, echivalează cu una singură, echipată cu acelaşi număr total de talere. Circulaţia reziduului coloanei a doua (echivalent cu refluxul interior) se face cu pompe.

---

[1]) Schema este generală şi arată preîncălzirea cu toate fracţiunile separate. În cele mai multe cazuri, nu se face schimb de căldură decît cu unele dintre produse, deoarece nu permite diferenţa de temperatură.

[2]) Uneori este mai bine ca ţiţeiul să fie spălat în prealabil.

[3]) Pentru fiecare fracţiune sînt necesare, în medie, 6—8 talere (3—5 m), ceea ce face ca o coloană cu cinci fracţiuni laterale să aibă o înălţime de circa 28—35 m.

Instalaţii cu două vaporizări. În instalaţiile cu o singură vaporizare, presiunea exercitată de ţiţei în ultimele schimbătoare şi la intrarea în cuptor este relativ foarte înaltă (12—16 at), deoarece se încălzesc toate fracţiunile vola-

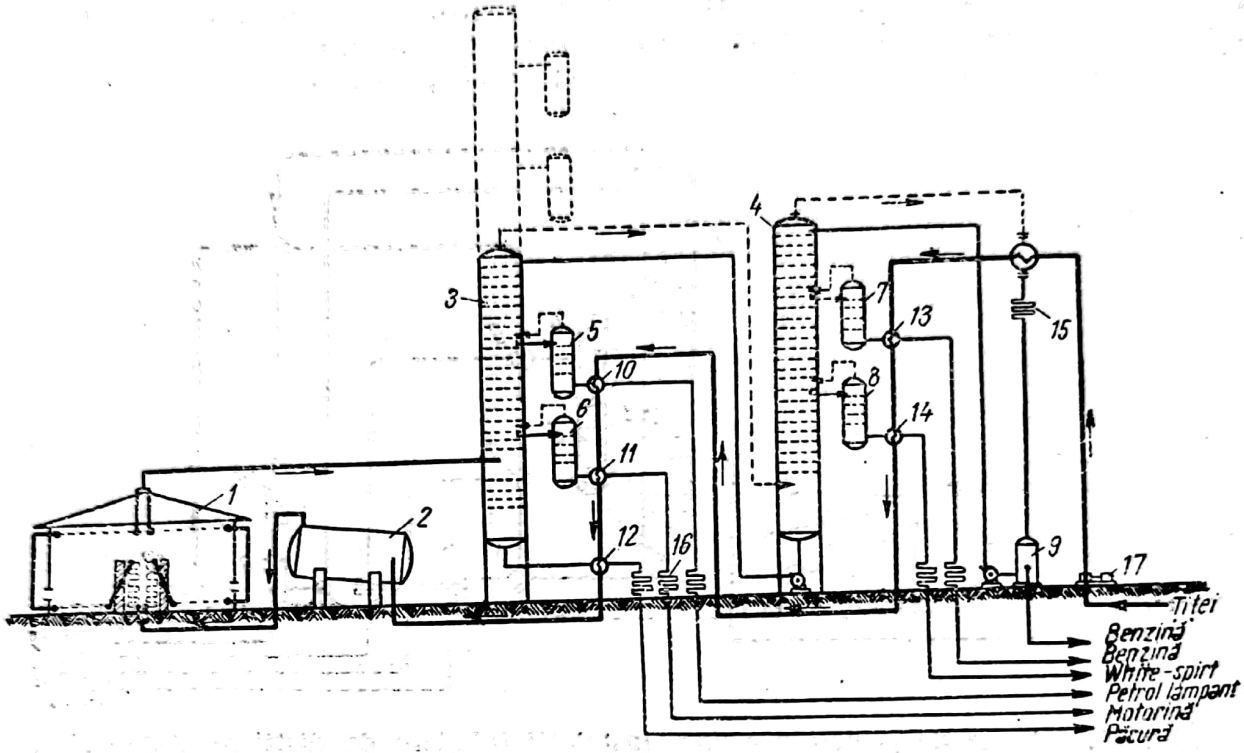


Fig. 80. Schema tehnologică a unei instalaţii tubulare de distilare atmosferică, cu o singură vaporizare, dar cu două coloane:
1 — cuptor; *2* — decantor; *3* şi *4* — coloane; *5*, *6*, *7* şi *8* — striperi; *9* — separator de reflux; *10*, *11*, *12*, *13* şi *14* — schimbătoare de căldură; *15* şi *16* răcitoare; *17* — pompă.

tile (benzinele cele mai uşoare) pînă la temperatura cea mai înaltă de preîncălzire (120—140°C). Această presiune este o sarcină grea pentru aparatele de încălzire şi necesită cheltueli mari de întreţinere. Sarcina devine şi mai grea, cînd ţiţeiul are un conţinut ridicat (peste 0,2%) de apă şi impurităţi. De aceea, se reduce presiunea la intrarea în cuptor printr-o vaporizare a benzinei, la o temperatură mai scăzută (de obicei 90—110°C), într-o primă coloană mai mică.

Prima vaporizare se face folosind căldura cedată de preîncălzitoare (fig. 81); aşadar, schema tehnologică cuprinde două trepte diferite de încălzire, urmate de vaporizări corespunzătoare în două coloane diferite:

preîncălzitoare ——→ coloana 3;
cuptor ——→ coloana 4.

De obicei, cînd ţiţeiul are un conţinut mare de apă şi impurităţi, destinderea vaporilor de benzină se face într-un detentor aşezat la baza coloanei şi prevăzut cu posibilitatea de scurgere a depunerilor.

Instalaţiile cu două coloane şi cu două vaporizări sînt mai flexibile decît cele descrise mai înainte, dar sînt mai complicate şi necesită un consum mai mare de combustibil echivalent.

Scanned with OKEN Scanner

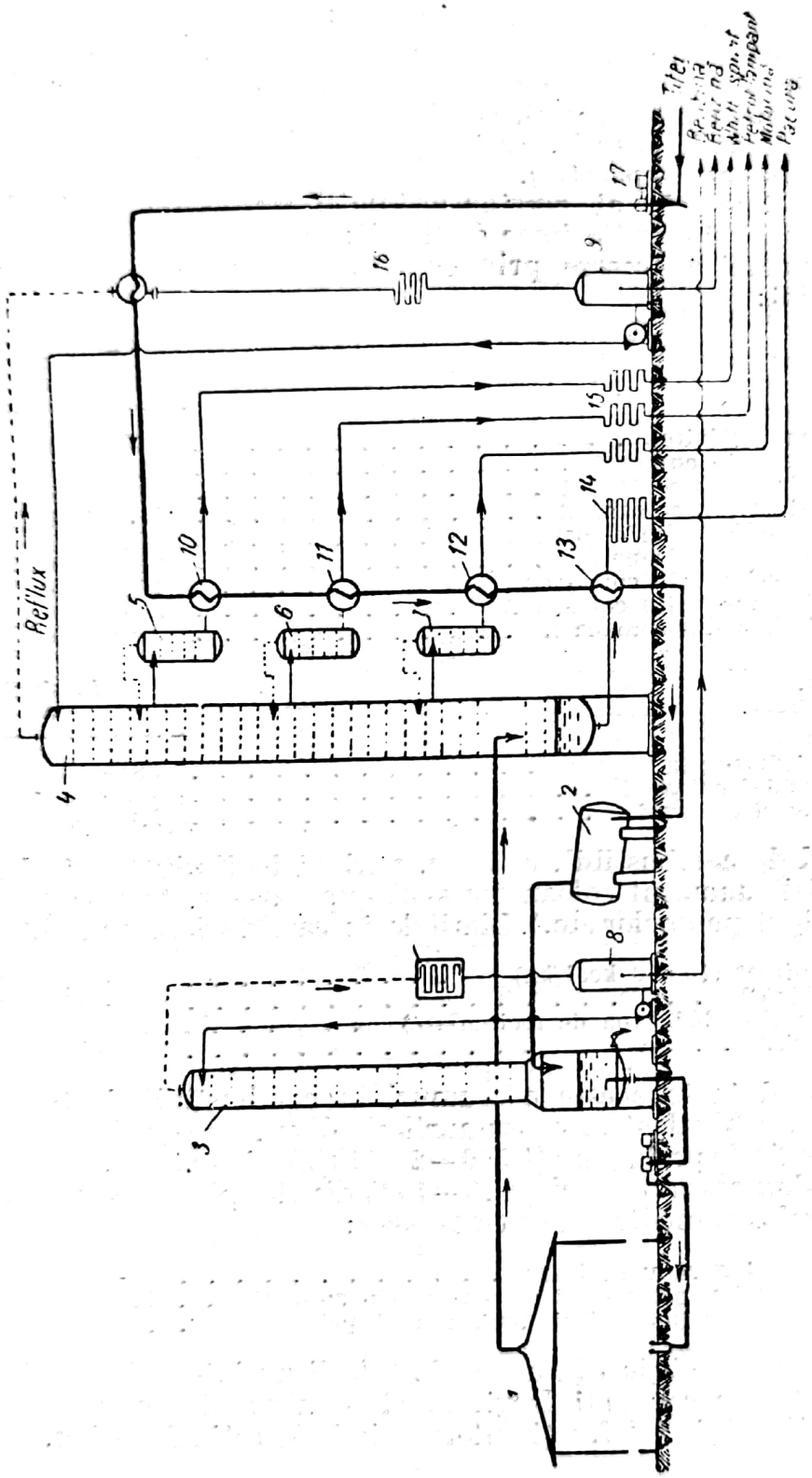


Fig. 81. Schema tehnologică a unei instalații tubulare de distilare atmosferică cu două vaporizări și cu două coloane:

1 — cuptor; *2* — decantor; *3* și *4* — coloane; *5*, *6* și *7* — stripere; *8* și *9* — separatoare de reflux; *10*, *11*, *12* și *13* — schimbătoare de căldură; *14*, *15* și *16* — răcitoare; *17* — pompă.

Sînt instalaţii în care cele două coloane au sarcini repartizate uniform; prima coloană separă benzine şi petrol uşor, iar cea de a doua, petrol greu şi motorine (fig. 82). Deoarece nu se pot realiza temperaturile necesare vaporizării în prima coloană, numai prin preîncălzire, ţiţeiul este trecut şi printr-un număr corespunzător de ţevi din cuptor, în care îşi ridică temperatura pînă la circa 220—240°C. Cuptoarele instalaţiilor de acest tip au cel puţin două treceri (pasuri). Instalaţiile mari sînt prevăzute cu două sau cu mai multe cuptoare separate[1]).

Regimul tehnologic al acestor instalaţii de distilare este determinat de natura ţiţeiului[2]) şi de adîncimea distilării; în cazul unei instalaţii cu două coloane şi cu numai o trecere prin cuptor, valorile medii ale parametrilor determinanţi sînt:

	Temperaturi, °C
Ţiţeiul după preîncălzire	90—110
Ţiţeiul la ieşirea din cuptor	310—320 (285—300)
Benzina la ieşirea din coloana 1	80— 95
Benzina la ieşirea din coloana 2	110—120
White-spirit la ieşirea din coloana 2	150—160
Petrol la ieşirea din coloana 2	215—230 (200—220)
Motorină I la ieşirea din coloana 2	250—265
Motorină II la ieşirea din coloana 2	280—295 (250—260)
Reziduul la ieşirea din coloana 2	300—305 (270—285)
	Presiuni, at
Presiunea la intrarea în cuptor	6— 10
Presiuni la fundul coloanei	0,4—0,6
Presiuni în capul coloanei	0,1—0,2

Consumul de combustibil, apă etc. variază în limite foarte largi, după tipul instalaţiei (numărul coloanelor şi al cuptoarelor, temperatura maximă de încălzire, tipul pompelor etc.). Limitele în care variază acest consum sînt:

Combustibil direct (10 000 kcal/kg)	9 — 25 kg/t ţiţei,
Abur (280—320°C)	85 —150 kg/t ţiţei,
Apă de răcire (40—60% apă de recirculare)	2,5—5,0 t/t,
Energie electrică	0,5—3,0 kWh/t.

Transformînd toate aceste consumuri în combustibil de 10 000 kcal/kg (= combustibil echivalent al consumurilor), diversele tipuri de instalaţii, la o capacitate medie de prelucrare (1 500—2 500 t/zi) şi cînd distilă ţiţei parafinos pînă la un reziduu normal (cu circa 10—15% distilat pînă la 360°C), au un consum a cărui valoare medie este următoarea:

Instalaţia cu o singură vaporizare	18—22 kg/t ţiţei,
Instalaţia cu două vaporizări şi o trecere prin cuptor	24—28 kg/t ţiţei,
Instalaţia cu două vaporizări şi două treceri prin cuptor	25—35 kg/t ţiţei.

Produsele ce se obţin din aceste instalaţii au intervale de distilare fracţionată mai înguste sau mai largi, după numărul de prize laterale. Într-o aceeaşi instalaţie, „tăierea" fracţiunilor depinde de raţia de reflux. În operaţiile

---

[1]) Instalaţia sovietică de 4 500 t/zi are două cuptoare mari, care funcţionează paralel.
[2]) În general, pentru separarea fracţiunilor tip, ţiţeiurile parafinoase au nevoie de temperaturi mai înalte, decît cele neparafinoase (valorile din paranteze).

Scanned with OKEN Scanner

curente distilarea se conduce astfel, încît fracţiunile uşoare (benzinele şi petrolul uşor să nu prezinte suprapuneri de intervale mai mari decît 2—5°C; pentru fracţiunile medii, afară de cazuri speciale, se admit suprapuneri de circa 20—30°C, pentru limita petrol-motorină.

6) **Instalaţii tubulare de distilare în vid.** Distilarea înaintată a păcurii, operaţie prin care se obţin fracţiuni de uleiuri medii şi grele, necesare fabricării de combustibili şi de lubrifianţi, se face la presiune scăzută; prin această măsură se evită descompunerea unora dintre hidrocarburile valoroase din păcură.

În locul vechilor baterii de cazane cu vid, în care s-a executat această operaţie industrială timp de peste şase decenii, se folosesc azi instalaţiile tubulare, analoge cu cele de distilare atmosferică.

Din punct de vedere tehnologic, ele se deosebesc de acestea din urmă prin faptul că întregul sistem de aparate, de la pompa de alimentare pînă la vasele de recepţie ale produselor, se află închis şi sub o presiune redusă (5—150 mm col. mercur). Vaporii necondensabili la această presiune scăzută, ca şi aerul care pătrunde eventual în instalaţie, sînt evacuaţi în mod continuu de un sistem de pompe de vid, conjugate cu unul sau cu mai multe condensatoare barometrice. Fracţiunile separate sînt evacuate continuu din instalaţii, prin pompare.

Constructiv, instalaţiile de distilare în vid se deosebesc de cele atmosferice prin dimensiunile şi forma coloanelor de fracţionare. Acestea sînt mai scunde decît cele atmosferice, deoarece, nefiind necesară o fracţionare precisă a uleiurilor, nu se montează decît un număr redus de talere (3—6 talere de vaporizare

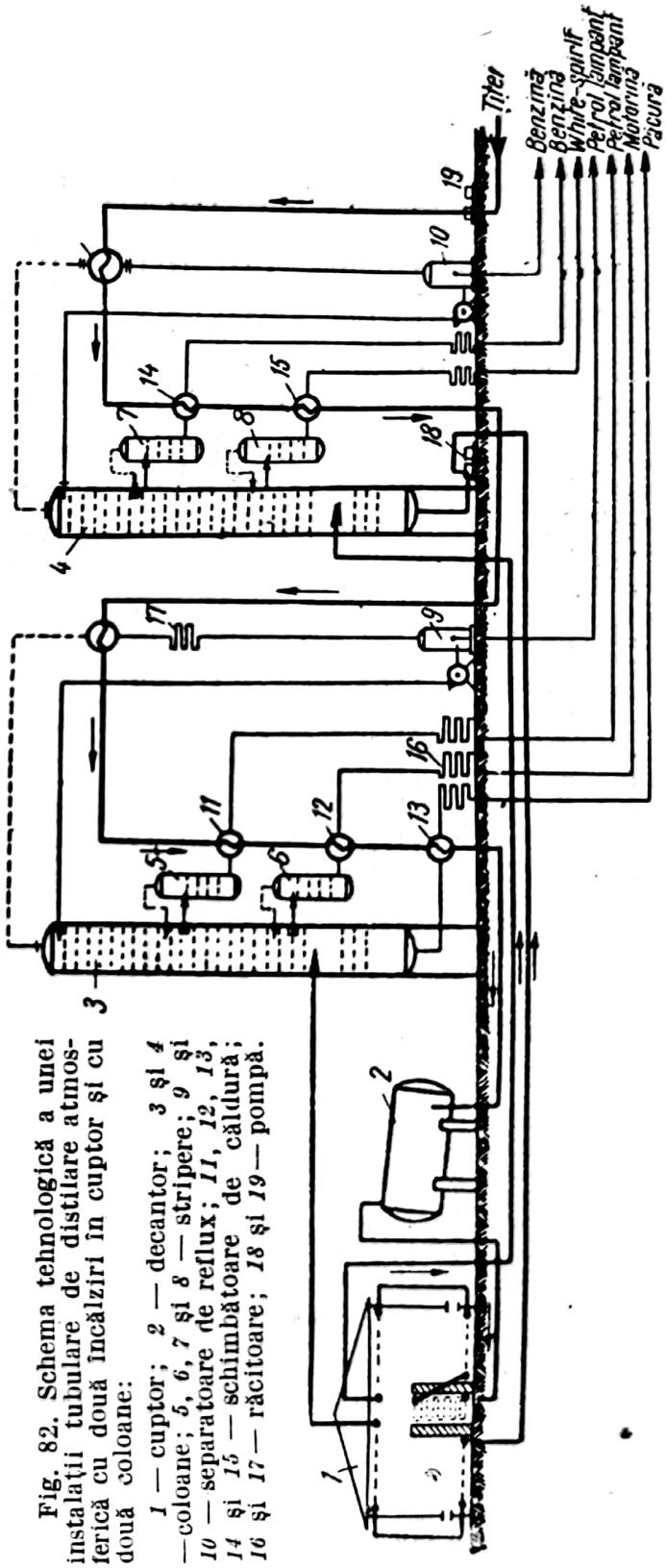


Fig. 82. Schema tehnologică a unei instalaţii tubulare de distilare atmosferică cu două încălziri în cuptor şi cu două coloane:
1 — cuptor; *2* — decantor; *3* şi *4* — coloane; *5*, *6*, *7* şi *8* — stripere; *9* şi *10* — separatoare de reflux; *11*, *12*, *13*, *14* şi *15* — schimbătoare de căldură; *16* şi *17* — răcitoare; *18* şi *19* — pompă.

și 8—18 talere de rectificare). Coloanele de vid au talerele așezate la distanțe mai mari (0,650—1 000 m), pentru a evita antrenarea, de pe un taler pe cel de deasupra lui, a picăturilor de lichid din stratul abundent de spumă ce se formează datorită viscozității mari a acestui lichid; clopotele și deversoarele au forme și dimensiuni adecvate condițiilor fizice de pe taler[1]).

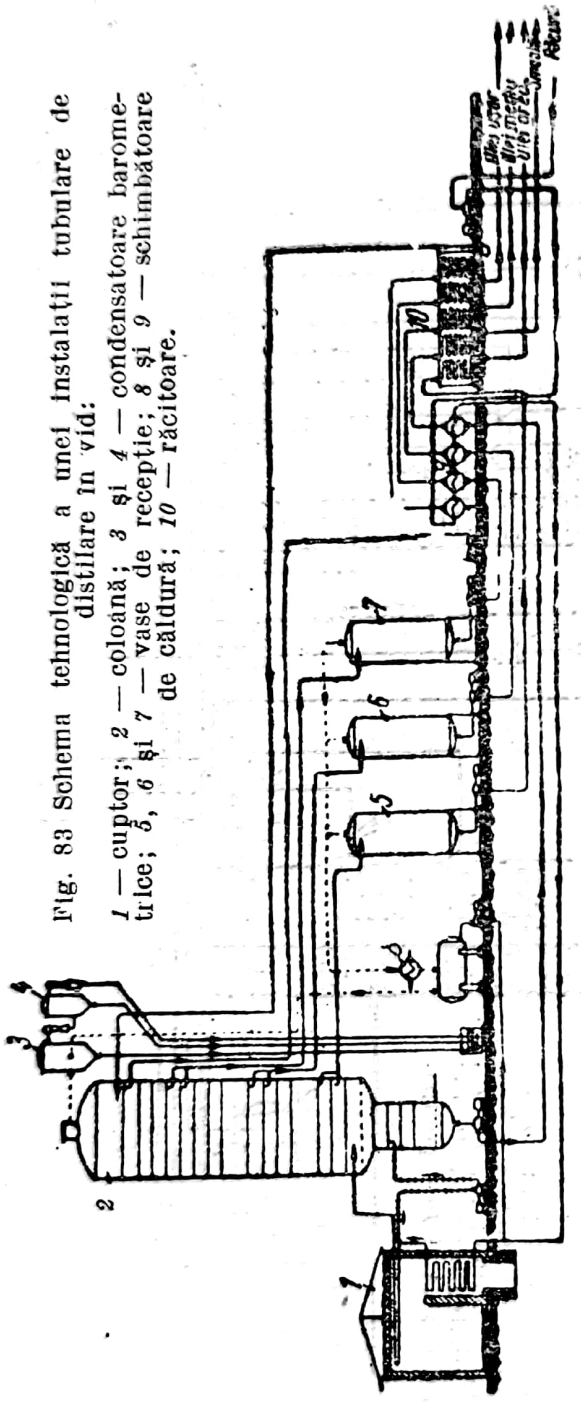


Fig. 83 Schema tehnologică a unei instalații tubulare de distilare în vid:
1 — cuptor; *2* — coloană; *3* și *4* — condensatoare barometrice; *5*, *6* și *7* — vase de recepție; *8* și *9* — schimbătoare de căldură; *10* — răcitoare.

Diametrul coloanei este totdeauna mai mare decît acela al coloanelor atmosferice de capacitate asemănătoare, datorită volumului mare de vapori ce se degajă la presiunea scăzută.

Fig. 83 reprezintă schema tehnologică a unei instalații de acest tip, care se compune din: un cuptor care, pe lîngă faptul că încălzește pînă la vaporizare o parte din păcură, mai încălzește și fundul coloanei de fracționare, printr-un circuit de recirculare; o coloană în care se menține o presiune scăzută cu ajutorul unei baterii de ejectoare și condensatoare barometrice și care poate separa lateral trei fracțiuni de ulei; cum și vase de recepție schimbătoare și răcitoare.

Pentru ușurarea distilării se injectează în coloană (zona îngustată de stripare a păcurii) abur supraîncălzit, al cărui raport poate să varieze în limite foarte largi. Din acest punct de vedere, distilarea se poate conduce în două moduri: cu abur mult („umed") și fără abur, sau cu abur puțin („uscat"). În primul caz se injectează în masa păcurii o cantitate de abur reprezentînd 10—25%, ceea ce are ca urmare o scădere apreciabilă a temperaturii de încălzire în cuptor (330—300°C, în loc de 400°—380°C), dar și o reducere mare a capacității de distilare a coloanei. În cel de-al doilea caz, rația obișnuită de abur este de numai 1—4% din păcură, ceea ce reprezintă o economie substanțială, dar contribuie la intensificarea acțiunii termice asupra structurii chimice a păcurii și a uleiurilor (asfaltizare).

---

1) Înălțime mică a stratului de lichid, viteză mare a vaporilor (2—4 m/s).

Cele două moduri de a conduce distilarea se folosesc în cazuri diferite: distilarea umedă, la fabricarea lubrifianţilor şi a fracţiunilor combustibile („cruţarea distilatelor"), pe cînd distilarea uscată se foloseşte la concentrarea reziduului („asfaltizare"), în scopul fabricării de bitumuri de calitate bună.

Regimul tehnologic este determinat de natura chimică a păcurii. La un raport de abur de circa 15% şi la o presiune absolută de circa 30—50 mm col. mercur, temperaturile de distilare şi proprietăţiile principale ale fracţiunilor unei păcuri parafinoase şi ale uneia neparafinoase, sînt redate în tabela 67.

Tabela 67. Condiţiile de distilare a păcurii în vid

	Regim		Produsele	
	Temperatura, în °C	Presiunea, în mm col. mercur	Randament, în %	Date analitice
Păcura parafinoasă				
Materia primă (păcura)	385	50	100,0	0,908; 10,2°E/50; + 38°C
Motorină (solar)	190	30	4,7	0,852
Ulei uşor	220	36	23,3	0,863; 1,55°E/50; + 24°C
Ulei mediu	265	42	28,2	0,886; 3,05°E/50; + 46°C
Ulei greu	310	48	16,7	0,910; 2,2°E/100; + 49°C
Smoală	345	53	25,9	
Păcură neparafinoasă				
Materia primă (păcura)	365	40	100,0	0,958; 32°E/50; —28°C
Motorină (solar)	185	25	15,1	0,908; sub —30°C
Ulei uşor	215		13,0	0,943; 7,4°E/50; —18°C
Ulei mediu	250		11,8	0,958; 27,7°E/50; —12°C
Ulei greu			10,4	0,973; 6,8°E/100; +2°C
Smoală			49,7	

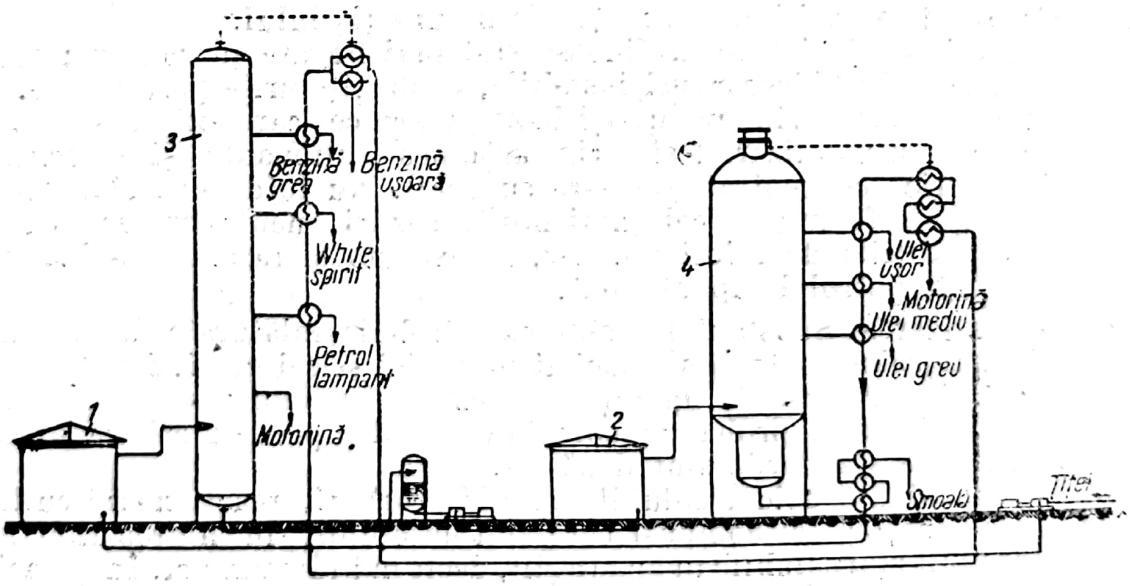


Fig. 84. Schema tehnologică a unei instalaţii combinate de distilare la presiunea atmosferică şi în vid (DAV):
1 — cuptor de distilare atmosferică; *2* — cuptor de distilare în vid; *3* — coloană de distilare atmosferică; *4* — coloană de distilare în vid.

Scanned with OKEN Scanner

În unităţile moderne mari, distilarea în vid se face în continuarea imediată a distilării atmosferice (fig. 84), în care scop păcura circulă caldă, de la fundul coloanei atmosferice, la intrarea cuptorului de distilare în vid. Astfel de instalaţii combinate sînt mai greu de condus, deoarece operaţiile în cele două secţiuni trebuie bine sincronizate dar prezintă avantajul că folosesc mai bine căldura din fracţiunile de uleiuri şi din smoală (potenţial termic ridicat); ele capătă o utilizare crescîndă în legătură cu fabricarea de combustibili Diesel şi cu prepararea materiei prime pentru instalaţiile de cracare catalitică.

c) Rafinarea distilatelor

În fracţiunile distilate din ţiţei se găsesc unele substanţe cu caracter acid sau bazic, cum şi unele hidrocarburi care au acţiune nocivă asupra aparatelor de ardere a combustibililor lichizi şi, respectiv, imprimă acestora un caracter de instabilitate chimică. Aceste substanţe trebuie înlăturate din fracţiunile distilate sau trebuie făcute inofensive. Operaţiile executate în acest scop constituie rafinarea; ele sînt, în principiu operaţii simple, de dizolvare a componenţilor nocivi sau de transformare a lor în substanţe insolubile în hidrocarburi, astfel încît se separă uşor de acestea. Practic, operaţiile de rafinare se realizează prin stabilirea unui contact intens între fracţiunea distilată şi solventul sau reactivul corespunzător (dispersare prin centrifugare, pulverizare mecanică sau agitare), urmată de o separare a straturilor insolubile între ele (separare centrifugă, depunere).

Substanţele de eliminat sînt:

— compuşi cu oxigenul: acizi graşi, acizi naftenici, fenoli;
— compuşi cu sulful; hidrogen sulfurat, mercaptani;
— compuşi cu azotul: baze piridinice şi chinolinice;
— hidrocarburi nesaturate uşor oxidabile sau cu tendinţă de rezinificare.

În fracţiunile obţinute la distilarea ţiţeiului, aceste substanţe se găsesc în proporţii foarte variabile, în funcţie de natura ţiţeiului.

În general, ţiţeiurile neparafinoase sînt mai bogate în compuşi cu oxigenul, cu sulful şi în hidrocarburi instabile, decît ţiţeiurile parafinoase.

Rafinarea se face prin spălare cu baze puternice, care extrag substanţele cu caracter acid (neutralizare), şi prin acţiunea sulfonantă şi esterificantă a acidului sulfuric concentrat (rafinare cu acid). Nu totdeauna sînt necesare operaţii de ambele feluri; în cele mai multe cazuri, neutralizarea este suficientă; cînd condiţiile de folosire o cer, se execută şi rafinarea acidă (white spirit ca solvent, petrol lampant etc.).

α) **Neutralizarea.** Substanţele acide care trebuie înlăturate din produsele albe (benzine, ligroine, petrol) sînt acizii naftenici şi cei graşi, fenolii, hidrogenul sulfurat şi mercaptanii. Operaţiile se execută numai cînd conţinutul de sulf, cifra de aciditate, proba de coroziune şi alte probe similare arată că limitele admise de standarde sînt depăşite.

Aceste substanţe acide, solubile în hidrocarburi, reacţionează cu leşiile alcaline, dînd naştere la compuşi care sînt insolubili în hidrocarburi, sau cel puţin sînt mult mai solubile în apă (leşii), decît în hidrocarburi. În principiu, reacţiile fundamentale ale operaţiilor de rafinare prin neutralizare sînt următoarele:

Acizii naftenici şi cei graşi reacţionează cu leşia de hidroxid de sodiu, dînd naştere la săpunuri solubile în apă. În cazul cînd concentraţia leşiei este

prea mică; săpunurile se hidrolizează (reacţie reversibilă) şi extracţia este incompletă; dacă, însă, concentraţia este prea mare, diferenţa de tensiune interfacială a celor două faze (apă şi ulei) devine foarte mare şi se produce o emulsionare a hidrocarburilor în leşie (fază externă), ceea ce duce la mărirea pierderilor şi la reducerea eficacităţii leşiei. Pentru benzină şi petrol, concentraţia cea mai potrivită a leşiei este de 12—18%.

Fenolii , care în distilatele primare se găsesc de obicei în proporţie foarte mică (circa 1/50 000, în benzinele neparafinoase), se extrag o dată cu acizii, sub formă de fenolaţi.

Hidrogenul sulfurat reacţionează cu leşia de hidroxid de sodiu la rece, trecînd în sulfura acidă de sodiu şi în sulfura neutră de sodiu. Deoarece reacţiile sînt reversibile, leşia trebuie să fie concentrată. Fracţiunile bogate în acest compus cu sulf (U.R.S.S. — Işimbai, Sterlitamak; Mexic—Texas) trebuie tratate succesiv cu mai multe leşii de concentraţie crescîndă.

Mercaptanii se extrag greu cu leşie; numai mercaptanii inferiori (metil-, etil-mercaptan) se pot elimina complet; omologii lor nu se dizolvă decît în parte (80—55%), şi cu atît mai puţin cu cît greutatea lor moleculară este mai mare. De aceea, înlăturarea mercaptanilor mai grei nu se poate face prin spălare cu leşie, ci prin alte mijloace (oxidare, polimerizare catalitică).

Deoarece consumul de hidroxid de sodiu este, uneori (fracţiuni din ţiţeiuri neparafinoase şi sulfuroase), relativ foarte mare (0,2—0,4 kg/t la benzine; 0,7—1,0 la petrol; pînă la 2,5 kg/t la motorine), se face neutralizarea cu leşie de carbonat de sodiu; în acest caz, temperatura optimă de reacţie este mai înaltă. După metoda de rafinare recomandată de Institutul din Baku, neutralizarea se face cu o leşie care conţine, pe lîngă carbonat de sodiu, şi amoniac şi hidroxid de magneziu.

Butkov şi Markin recomandă o leşie care are în suspensie dolomită calcinată.

β) **Rafinarea cu acid.** Rafinarea cu acid se aplică mai ales la acele fracţiuni care conţin hidrocarburi şi compuşi de-ai lor cu stabilitate chimică redusă, şi care, din această cauză, se transformă în timpul depozitării şi influenţează în rău arderea.

Astfel de componenţi se găsesc, mai ales, în produsele de sinteză (benzine de cracare şi de polimerizare), dar şi în unele fracţiuni de distilare primară.

Fracţiunile folosite la prepararea petrolului lampant conţin, în unele cazuri (ţiţeiuri neparafinoase), astfel de componenţi, care micşorează puterea ascensională în fitil, şi au o tendinţă accentuată de rezinificare. Aceşti componenţi sînt hidrocarburile nesaturate, compuşii cu sulf, compuşii oxigenaţi neutrali (răşini), bazele piridinice, care, sub acţiunea luminii şi a aerului, şi, mai ales, în prezenţa metalelor şi a oxizilor lor, provoacă o îngălbenire progresivă şi o rezinificare a combustibilului.

Acidul sulfuric concentrat transformă aceşti compuşi în derivaţi insolubili în fracţiunea de petrol, dar solubili în acid sau într-un mediu hidrofil astfel încît eliminarea lor devine posibilă.

Modul cum se comportă componenţii petrolului la acţiunea acidului sulfuric diferă mult de la un tip de componenţi la altul.

Parafinele normale nu reacţionează cu acidul sulfuric concentrat nici la 150°C; dintre izoparafine sînt unele (cu carboni terţiari apropiaţi) care produc cu acidul fumans la 70—100°C, prin deshidratare, acizi sulfonici şi sulfone.

Cicloparafinele cu catene laterale saturate nu reacţionează cu acidul sulfuric nici chiar la 100°C. Din gudronul acid, obţinut la rafinare, au putut fi separate, prin hidroliză, unele hidrocarburi cicloparafinice, dar s-a stabilit

Scanned with OKEN Scanner

că acestea nu provin din produşi de reacţie, ci din emulsia care se formează sub acţiunea sulfoacizilor aromatici.

Hidrocarburile aromatice se sulfonează chiar la rece şi se emulsionează mult mai uşor decît cicloparafinele; intensitatea sulfonării creşte, pe cînd aceea a dizolvării coloidale scade cu creşterea greutăţii moleculare a aromatelor.

Nesaturatele liniare sau ciclice (olefinele liniare şi ciclice), care se găsesc în unele petroluri, deşi într-o mică măsură, reacţionează intens şi total cu acidul sulfuric, chiar mai diluat. Se produc esteri solubili în acid şi uşor hidrolizabili, din care cauză nu este indicat să se spele petrolul cu apă, după rafinarea cu acid.

Compuşii cu sulf, în special mercaptanii, sînt oxidaţi pînă la sulfuri, care sînt inofensive în proporţie mică (sub 0,1% sulf). Cînd conţinutul în mercaptani şi în compuşi cu sulf cu caracter acid este mare (petroluri din ţiţeiuri sulfuroase), este necesar să se aplice un tratament de desulfurare catalitică.

Bazele piridinice (compuşi ai piridinei şi chinolinei, uneori parţial saturaţi) se extrag complet cu acid sulfuric, chiar diluat.

Rafinarea cu acid se aplică, de obicei, numai fracţiunilor din care se prepară petrolul lampant, în care prezenţa hidrocarburilor nesaturate şi aromatice este dăunătoare. Cît priveşte petrolul de tractoare, nu este indicat să fie supus rafinării acide, deoarece înlăturarea hidrocarburilor aromatice îi reduce din proprietăţile bune de ardere în motor; pentru a-i mări stabilitatea chimică şi pentru a-i micşora agresivitatea faţă de motor, o neutralizare intensă este suficientă. În cazul fracţiunilor cu un conţinut mare de sulf, este necesară o sulfurare specială (v. desulfurarea catalitică).

Consumul de acid variază cu natura ţiţeiului din care au fost separate fracţiunile şi cu intensitatea acţiunii de sulfonare; fracţiunile de petrol din ţiţeiurile romîneşti, care se caracterizează printr-un conţinut redus în compuşi cu sulf, se rafinează, de obicei, cu 0,2—0,5% acid sulfuric (cazul fracţiunilor parafinoase) şi cu 0,9—1,8% acid sulfuric (cazul fracţiunilor neparafinoase.)

De obicei, acestea din urmă nu se rafinează cu acid, ci se întrebuinţează ca atare, drept combustibil de motoare.

γ) **Procedee tehnice de rafinare**. Rafinarea continuă se face în instalaţii constituite din amestecătoare şi vase de decantare montate alternativ.

Contactul dintre cele două faze se face în pompe centrifuge de amestec, în amestecătoare cu diafragme, cu injectoare, în contactoare mecanice de dispersare, iar decantarea, în vase verticale sau orizontale. În general, conducerea celor două lichide se face în contrasens.

În cazul rafinării petrolului, pentru care durata de reacţie şi cea de decantare sînt mult mai mari decît pentru benzine, reglarea vitezei lichidelor se face greu, deoarece, pentru o bună sincronizare a acestor două operaţii, ar fi necesar ca volumul vaselor de decantare să poată fi variat după nevoie. Cum această manevră nu este posibilă, se montează vase mari, care nu sînt totdeauna bine utilizate şi care obligă să se păstreze un stoc mort prea mare.

De aceea, se obişnuieşte să se facă rafinarea petrolului în mers discontinuu, folosind în acest scop vase de amestec prin agitare cu aer. Transportul acidului şi al leşiei se face, de obicei, cu montejus-uri.

În acest caz, operaţiile se succed în modul următor: uscarea petrolului cu acid parţial uzat, tratament acid (în 1—3 porţiuni), decantarea gudronului acid, neutralizarea şi spălarea cu apă lipsită de săruri de calciu (de obicei, cu apă condensată din aburul maşinilor sau de încălzire). Apa dură formează naftenaţi de calciu, care, fiind parţial solubili în petrol, rămîn în acesta şi

produc, la scăderea temperaturii, o tulbureală, datorită unei suspensii coloide; de asemenea, ei măresc conţinutul în săruri, care duc la formarea de cenuşă în motor, ca şi în fitil.

COMBUSTIBILI LICHIZI DIN SINTEZĂ ELEMENTARĂ

Consumul crescînd de combustibili lichizi şi imposibilitatea de a satisface cerinţele acestui consum numai cu combustibilii lichizi naturali, a dus la crearea unor procedee de sintetizare a hidrocarburilor lichide uşoare şi medii. Cea mai ieftină materie primă pentru aceste procedee este cărbunele fosil.

Transformarea cărbunelui în hidrocarburi asemănătoare celor din ţiţei presupune următoarele operaţii:

— mărirea conţinutului în hidrogen, de la circa 5%, cît conţine cărbunele sub formă de combinaţii organice, pînă la circa 15%;

— reducerea greutăţii moleculare medii, de la circa 1000 — cărbunele conţine în proporţie mare hidrocarburi policiclice, carbene, răşini, asfaltene şi alte substanţe complexe cu sulf, oxigen, azot — pînă la circa 180—250;

— înlăturarea substanţelor neorganice amestecate în masa solidă a cărbunelui şi a compuşilor organici (circa 15—25% cenuşă).

Pentru a ajunge la aceste rezultate trebuie să se schimbe structura chimică a cărbunelui, transformîndu-l într-un lichid: „ţiţei sintetic".

Această „lichefiere chimică" se realizează, practic, prin două procedee:

a) hidrogenarea directă a cărbunelui;

b) transformarea cărbunelui sau a oricăror altor materii bogate în carbon, cum sînt gudronul, gazele de sondă, unele fracţiuni grele de ţiţei, în gaz de apă; cu aceasta se face sintetizarea catalitică a hidrocarburilor din oxid de carbon şi hidrogen.

Ambele procedee sînt posibile din punct de vedere tehnic, şi, în anumite condiţii economice, sînt mai avantajoase decît transportul la distanţe mari, al produselor prelucrării ţiţeiului natural.

HIDROGENAREA DIRECTĂ A CĂRBUNILOR FOSILI

Procedeul (v. şi secţiunea II, combustibilii solizi) constă în hidrogenarea la cald, sub presiune, în două sau în trei operaţii succesive, a cărbunilor cu un conţinut de hidrocarburi. Se pot hidrogena, în acelaşi mod, şi anumiţi compuşi organici, cum sînt gudronul de distilare a cărbunilor şi reziduurile de la distilarea ţiţeiului sau a gudroanelor; în toate aceste cazuri, mersul operaţiei şi randamentele obţinute depind de natura materiei prime.

α) **Materia primă.** Se supune hidrogenării orice material compus, în principal din carbon şi hidrogen, cu condiţia ca raportul dintre conţinutul în hidrogen combinat organic şi în carbon să fie de cel puţin 6,5%. În cele mai multe cazuri se hidrogenează, însă, huilă, cărbune brun sau lignit cu un conţinut normal de gudron. Din cercetările făcute s-a constatat că prezenţa compuşilor organici în masa cărbunelui este neapărat necesară pentru reacţia de hidrogenare; cărbunele eliberat de gudron (cocsul de distilare) nu se poate hidrogena nici chiar la 1 000 at. Se pare că aceşti compuşi organici îndeplinesc funcţia de promotori de reacţie.

Printre compuşii care favorizează reacţia sînt parafinele superioare, bazele piridino-chinolinice, fenolii superiori şi răşinile. Dacă materia primă nu conţine aceste substanţe, ele trebuie adăugate; în institutele de cercetări

Scanned with OKEN Scanner

sovietice, s-a reuşit să se hidrogeneze chiar cărbuni tineri (lignit şi turbă), în prezenţa extractelor piridinofenolice din gudronul de huilă.

O altă materie primă, care se poate hidrogena mai uşor, este smoala de gudron sau reziduul de cracare termică a păcurii.

β) **Procesul chimic**. Reacţiile de bază ale hidrogenării cărbunelui sînt descompunerile compuşilor organici alifatici şi aromatici, cu tendinţa de rupere a catenelor liniare şi cu deciclizarea progresivă a structurilor aromatice şi a carbenelor; este admis că desfacerea legăturilor C = C şi C — C se produce şi în structura grafică hexagonală a carboidelor superioare.

Hidrogenul rupe catenele; astfel, parafinele superioare se scindează şi dau naştere la alte parafine cu catena mai scurtă şi la olefine care se hidrogenează în parafinele respective.

Cicloparafinele policiclice sînt mai rezistente, dar, după ce a început ruperea ciclurilor, se produce progresiv, o parte din ele se desfac, iar altele se restructurează în cicluri pentametilenice mai stabile.

Aromatele policiclice se hidrogenează prin saturarea treptată a ciclurilor, urmată de desfacerea lor; exemplu, fenantren → 1, 2, 3, 4 - tetrahidrofenantren → naftalină (+ butan) → tetralină → benzen (+ butan).

Compuşii cu sulf suferă transformări analoge,care duc la parafine şi hidrogen sulfurat.

Toate structurile hidrocarburilor evoluează, prin micşorarea moleculei şi îmbogăţirea de hidrogen, către parafine, produsul final fiind metanul. Operaţia se conduce astfel, încît şirul de reacţii să se oprească la parafine, cicloparafine şi aromatele din domeniul de fierbere al benzinei.

Procesul chimic se desfăşoară în două stadii:

Stadiul I: operaţia de transformare a cărbunelui în ulei mediu, reacţiile producîndu-se în fază lichidă.

Stadiul II: operaţia de hidrogenare destructivă a uleiului mediu în benzină şi gaze, prin reacţii care se produc în fază de vapori.

γ) **Regimul tehnologic**. Presiunea de regim în camerele de reacţie este de 200—300 at, în cazul hidrogenării cărbunelui bogat în gudron; pentru a mări viteza de reacţie, în cazul materiilor prime refractare hidrogenării, aşa cum este cazul reziduurilor de cracare , presiunea este mai înaltă (500—750 at).

Temperatura este mai mică în stadiul I (400—450° C) şi ajunge la circa 500° C, în stadiul de hidrogenare în fază de vapori.

Pentru a activa reacţia se folosesc catalizatori în suspensie în faza lichidă şi catalizatori în strat fix (granule, pastile), în faza de vapori. Substanţele folosite sînt sulfura de molibden (MoS_2) sau, mai bine, sulfura de wolfram (WS_2), în asociaţie cu hidroxizii de fier sau de aluminiu.

Natura catalizatorului şi proporţia în care este adăugat influenţează diferitele reacţii, care se produc concomitent; sînt catalizatori care măresc viteza de reacţie a hidrogenării într-o măsură mult mai mare decît viteza de reacţie a izomerizărilor sau decît aceea a ruperii catenelor. Această selectivitate are o influenţă asupra calităţii benzinei (cifra octanică, stabilitate chimică).

Hidrogenul necesar reacţiei (4—10% faţă de materia primă) trebuie produs prin mijloace cît mai ieftine; de obicei, el este preparat prin separarea din gaze de generator ($CO + H_2$ sau $CO_2 + 2H_2$)sau prin descompunerea metanului cu vapori de apă ($CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$).

δ) **Produsele hidrogenării**. La primul stadiu de hidrogenare, în care materia primă este constituită din cărbune şi ulei greu, se obţine, ca produs, un amestec păstos cu circa 88— 96% ulei, gaze, apă şi catalizator; după

Scanned with OKEN Scanner

separarea de gaze şi de depozitul solid de cocs, smoală şi catalizator, uleiul este supus distilării şi se separă mai multe fracţiuni. Fracţiunea uşoară (punctul final 350° C) este trecută la hidrogenarea în fază gazoasă (stadiul II), iar uleiul greu este amestecat cu cărbune proaspăt şi este readus în circuit (stadiul I).

Cel de-al doilea stadiu de hidrogenare produce numai gaze şi benzină. Mersul celor două stadii este astfel condus, încît tot uleiul uşor să fie hidrogenat pînă la benzină.

Produsele ce se obţin cînd se hidrogenează reziduuri grele de la distilarea gudronului de huilă şi a ţiţeiului sînt specificate în tabela 68.

Tabela 68. Rezultatele unor operaţii de hidrogenare .

Date tehnologice	Gudron greu de huilă	Reziduu din ţiţei
Materie primă, în %	100,00	100,00
Hidrogen, în %	9,77	8,83
Catalizator, în %	0,92	1,86
	110,69	110,69
Condiţii de lucru:		
Temperatura, în °C	465	470
Presiune, în at	300	700
Produse obţinute		
Gaze de ars, în %	21,27	21,65
Gaz lichefiat, în %	7,78	11,25
Izobutan, în %	1,19	
Benzină finită (la 200°C), în %	64,50	70,00
Hidrogen sulfurat, în %	1,21	0,60
Apă din reacţie, în %	7,60	1,60
Fracţiune fenolică, în %	1,59	—
Pierderi + catalizator, în %	5,55	4,93

Benzina este produsul principal, care reprezintă, în general, o fracţiune saturată, compusă mai ales din parafine şi ciclopentani, şi cu un conţinut foarte redus (2—5%) de olefine. După rafinare care este necesară pentru a înlătura compuşii acizi, benzina are o cifră octanică cuprinsă între 58 şi 65. Folosind catalizatori potriviţi, care să ajute izomerizarea, se pot obţine benzine octanice (C.O. = 70...74), dar cu un randament scăzut (50—60% benzină).

Scanned with OKEN Scanner

SINTEZA BENZINEI DIN GAZ DE GENERATOR (FISCHER-TROPSCH)

(v. şi IV, „Combustibilii gazoşi)

Acest procedeu, spre deosebire de cel descris anterior, foloseşte condiţii mult mai blînde, presiuni de 2—30 at şi temperaturi mai scăzute. În procesul chimic se folosesc catalizatori foarte rezistenţi, ceea ce face ca acest procedeu catalitic să fie mult mai ieftin decît alte procedee similare.

α) **Materia primă**. Instalaţia este alimentată cu gaz de generator, care se prepară, fie din cărbuni fosili şi vapori de apă, fie prin arderea incompletă a gazelor de sondă.

În această materie primă, în care carbonul se găseşte gazeificat într-o formă foarte reactivă, raportul optim este $1CO : 1H_2$; gazul de generator este constituit însă în mod curent, dintr-un amestec mai bogat în hidrogen ($1CO + 2H_2$) şi de aceea acest gaz industrial trebuie corectat în prealabil.

Pentru a nu „otrăvi" catalizatorul, ceea ce ar duce la scoaterea lui din funcţiune înainte de vreme, gazul trebuie bine desulfurat. Se tolerează maximum 2 mg sulf total la 1 m^3.

Desulfurarea se face catalitic, trecînd gazul printr-un strat de oxid de fier cu hidroxid de sodiu.

Pentru sinteza obişnuită prin care se produc hidrocarburi, apă şi, într-o mică proporţie, alcooli, se foloseşte ca materie primă un amestec cu următoarea compoziţie: 40% CO, 50% H_2, 6% CO_2 şi 4% aer + metan.

β) **Aparatura**. Instalaţia se compune, în principiu, dintr-un generator de gaz, vase de spălare alcalină sau de desulfurare prin recirculare, reactoare, separatoare-ciclon pentru pulberi, coloane de fracţionare a produselor.

Din punctul de vedere al modului cum se face contactul dintre gaz şi catalizator, reactoarele sînt de două feluri:

1) reactoare cu strat fix de catalizator, acesta fiind sub formă de bastonaşe sau de mărgele (pastile);

2) reactoare cu catalizator fluidizat; în aceste reactoare, în care pulberea (50—10 μ) este menţinută în stare de suspensie în masa de gaz, care se mişcă cu o viteză de circa 0,15—0,25 m/s, se produc şi alte reacţii complementare ale sintezei.

Astfel prin prelungirea duratei de contact se realizează izomerizări şi aromatizări care îmbunătăţesc considerabil calităţile de ardere ale benzinei sintetice.

γ) **Regimul tehnologic**. Catalizatorul folosit este un amestec de pulbere de cobalt şi de toriu precipitat pe kiselgur. Pentru unele reacţii speciale se folosesc şi catalizatori Co-Th-Mg sau Co-Th-Ru; aceştia din urmă favorizează reacţiile de mărire a moleculelor, prin care se produc cerezine superioare, cu greutăţi moleculare pînă la 16 000.

Temperatura în reactor variază de-a lungul lui şi se reglează după natura reacţiei urmărite.

Reglarea temperaturii, care are totdeuna o tendinţă de creştere, datorită reacţiilor exoterme, se face prin serpentine de răcire împlîntate în masa de catalizator.

Sub 180° C, reacţia este slabă şi produce în special hidrocarburi gazoase şi bioxid de carbon. Între 180 şi 515° C se obţin produsele specificate în tabela 69. Condiţiile optime de reacţie se realizează folosind raportul CO: H_2 şi catalizatorii adecvaţi.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 69. Regimul de lucru al procedeelor de sinteză a benzinei

Scopul prelucrării	Materia primă	Condiţii de lucru			Produsul	Reacţia
		Temperatură, °C	Presiune, at	Catalizator		
Hidrocarburi saturate (condiţii curente)	$nCO + (2n+1)H_2$	180—220	0 5—10 at	Ni + CO	maximum benzină parafine solide	$nCO+(2n+1)H_2 = C_nH_{2n+2} + nH_2O$
Metan	$1CO+3H_2$	circa 300	0—2	Fe+Ni	Metan (+omologi)	$CO+3H_2 = CH_4+H_2O$
Hidrocarburi izoparafinice	$1{,}2CO+1H_2$	435	80—200	ZnO; Al_2O_3; ThO_2	benzine (predominant C_4, C_5 cu 90% izoparafine)	alcooli → olefine → izoparafine
Hidrocarburi aromatice	$1CO+1H_2$	470—515	30	Cr_2O_3; MoO_2	benzine (predominant 50% aromate)	alcooli → olefine → aromate

Pentru fabricarea de benzine, presiunea optimă este cea medie (5—15 at); proporţia de compuşi oxigenaţi în benzina produsă este redusă (maximum 3% acizi graşi).

Presiunea scăzută provoacă mărimea procentului de bioxid de carbon, iar presiunile înalte favorizează formarea de compuşi oxigenaţi şi de hidrocarburi grele.

Încălzirile la presiuni şi temperaturi înalte, dar de scurtă durată, duc la formarea de izoparafine şi aromate (benzină de avion). Aceste condiţii se realizează uşor în reactoarele cu catalizator fluidizat.

Durata contactului are un rol hotărîtor; creşterea debitului de alimentare duce la scăderea randamentului şi la mărirea conţinutului de compuşi oxigenaţi în benzină.

δ) **Produsele de sinteză.** Randamentul teoretic obţinut cu un gaz de generator normal (33% CO+67% H_2) este de 205 g hidrocarburi la 1 m^3; în practică se obţin numai 55—70% din acesta.

Bezina este produsul principal, randamentul fiind cuprins între 25 şi 50%. Benzina de joasă presiune (randament mai mare) este nesaturată (tabela 70) şi trebuie să fie prelucrată printr-un tratament suplimentar (rafinare catalitică).

Benzina de presiune medie este mai saturată, dar prin aceasta are cifra octanică scăzută (circa 45) (tabela 71).

Motorina este constituită în cea mai mare parte, din parafine liniare; după separarea omologilor superiori, ea serveşte la prepararea combustibililor Diesel superiori.

Produsele de sinteză sînt o foarte bună materie primă pentru prelucrări ulterioare în industria petrochimică.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 70. Randamentul sintezei benzinei de joasă presiune

Produse obținute			
Denumirea fracțiunii	Compoziția		Randamentul, % greut.
	Hidrocarburi saturate, % vol.	Hidrocarburi nesaturate, % vol.	
Gaze	45	55	8
Benzină (35—150°C)	55	45	46
Ligroină (150—200°C)	75	25	14
Motorină (200—320°C)	90	10	22
Parafină solidă (+45°C)			7
Cerezină (+86°C)			3

Tabela 71. Randamentul sintezei benzinei de presiune medie (10—15 At)

Produsele obținute		Randamentul, % greut.
Dennmirea	Proprietăți	
Gaze	40% olefine; 13% i—C_4	10
Benzină (35—175°C)	24% olefine; C.O. = 45	28
Petrol (175—280°C)	9% olefine	27
Motorină (280—340°C)	(20—30°C)	20
Cerezină	p. t. + 90°C	15

COMBUSTIBILI LICHIZI PRIN DESCOMPUNERE TERMICĂ A FRACȚIUNILOR GRELE DIN ȚIȚEI. MICȘORAREA MOLECULEI, CRACAREA

Prin răspîndirea deosebit de mare a motoarelor cu explozie, benzina a devenit produsul principal al prelucrării țițeiului. Consumul crescînd de benzină și imposibilitatea de a-l acoperi numai prin fracțiunile obținute prin distilarea țițeiului și prin desbenzinarea gazelor de sondă au dus — într-o vreme cînd procedeele de sinteză din elemente nu erau încă dezvoltate pe scară industrială — la crearea unor procedee de transformare chimică a fracțiunilor mai grele, dar care aveau utilizare mult mai redusă (motorine și păcuri), în benzine.

Folosind studii și încercări industriale mai vechi, s-au construit instalații pentru descompunerea termică a hidrocarburilor grele, mai ales parafinice,

Scanned with OKEN Scanner

în altele mai volatile, cu puncte de fierbere cuprinse în limitele corespunzătoare benzinelor.

Prin încălzirea la temperaturi între 470 şi 560° C, parafinele prezente în uleiurile medii şi în cele grele se descompun prin reacţii de scindare. Această reacţie este însoţită de izomerizări şi de deshidrogenări ale parafinelor inferioare rezultate din scindare, cum şi de aromatizarea ciclohexanilor, de ruperea ciclopentanilor şi de deshidrogenarea progresivă a aromatelor, care conduce, prin copolimerizare, la amplificarea structurii aromatice.

În acelaşi timp, cicloolefinele inferioare, care se obţin prin scindarea parafinelor superioare, se polimerizează (C_2 şi C_3) şi se deshidrogenează (C_4 şi C_5), dînd naştere, prin ciclizare, la hidrocarburi aromatice mono- şi policiclice.

Aceste reacţii concomitente şi contrare, care se caracterizează printr-o disproporţionare a repartiţiei hidrogenului, şi anume: *scindarea* parafinelor, cu o mărire a conţinutului de hidrogen, în hidrocarburile uşoare, şi *ciclizarea* olefinelor şi amplificarea structurilor aromatice, cu o micşorare a raportului H:C, în hidrocarburile şi compuşii complecşi grei, stau la baza procedeelor de *cracare*.

Prin aceste procedee se obţin amestecuri de hidrocarburi din diferite clase, de la metan pînă la carboide; predominarea unora dintre ele, de exemplu a celor din gama benzinei sau din gama motorinei, sau chiar a hidrocarburilor gazoase, depinde de condiţiile fizice în care se produce cracarea. În situaţia de azi, scopul principal al cracării este producerea de benzină.

Temperatura influenţează, într-o mare măsură, atît reacţiile monomoleculare (scindarea, dehidrogenarea, izomerizarea), cît şi pe cele bimoleculare (polimerizare, copolimerizare), şi condiţiile optime pentru un anumit rezultat practic (producerea de hidrocarburi gazoase sau de benzine, izomerizare, dehidrogenări etc.) se pot stabili prin determinarea variaţiei căldurii de reacţie. În general creşterea temperaturii influenţează cracarea, prin mărirea vitezei de reacţie; în intervalul de temperatură al cracării, aceasta se dublează pentru o creştere de temperatură de 14—16°C.

Timpul de încălzire, în condiţiile de reacţie, numit *durata reacţiei*, este parametrul determinant pentru stabilirea randamentului de benzină; aceasta creşte cu durata, pînă la o anumită valoare, cînd începe să scadă, datorită intensificării producerii fenomenelor de polimerizare a hidrocarburilor uşoare şi grele, fenomene care duc la producerea de hidrocarburi grele (reziduu de cracare) şi de carboid („cocs").

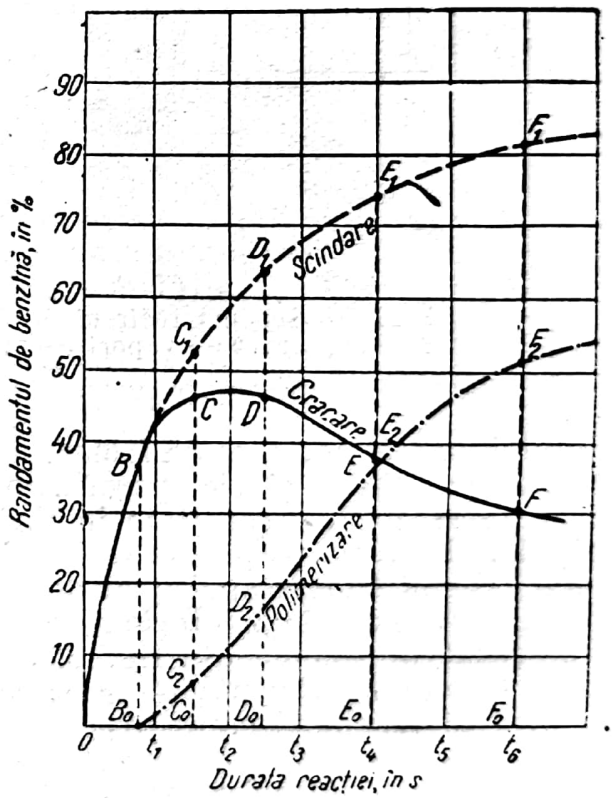


Fig. 85. Variaţia randamentului de benzină cu durata reacţiei.

Desfăşurarea concomitentă a celor două fenomene contrare rezultă din fig. 85, în care curba $OBC_1D_1E_1F_1$ este curba reprezentînd variaţia canti-

tăţilor provenind din scindare, curba $B_0 C_2 D_2 E_2 F_2$ reprezintă variaţia cantităţilor de benzină provenind din polimerizare, iar curba *OBCDEF* reprezintă suma algebrică a variaţiei cantităţilor de benzină produsă atunci cînd ambele fenomene, de scindare şi de polimerizare se produc concomitent.

Pentru a evita dezvoltarea fenomenelor de amplificare moleculară, care sînt numite în vorbirea tehnică curentă „polimerizare" şi care duc la mărirea randamentului de reziduu şi gaze, se frînează în mod intenţionat întregul complex de fenomene concomitente prin reducerea temperaturii şi scurtarea

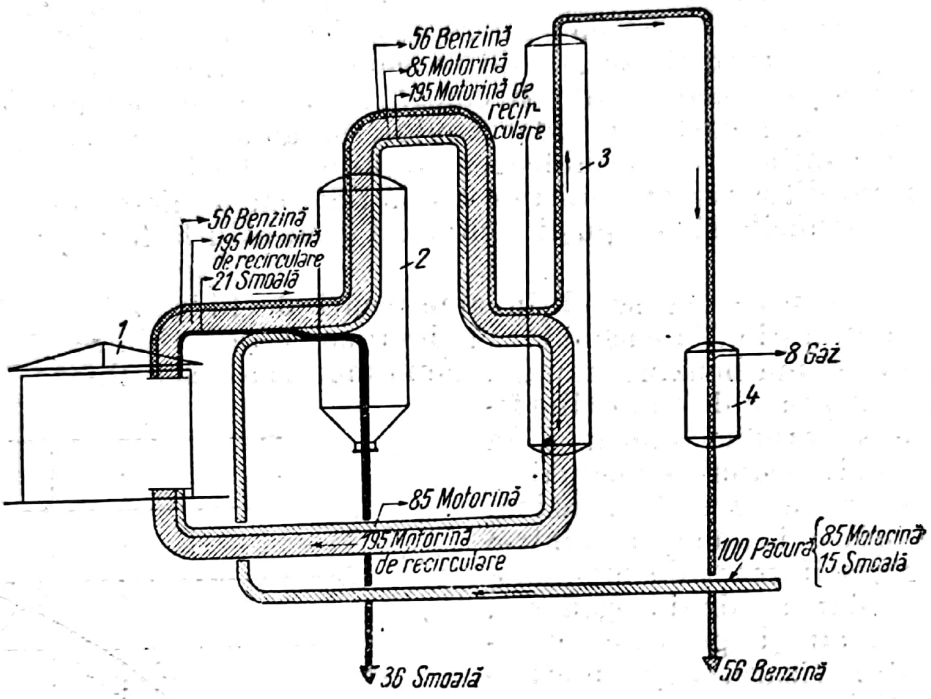


Fig. 86. Schema recirculării într-o instalaţie simplă de cracare: *1* — cuptor; *2* — vaporizator; *3* — coloană de fracţionare; *4* — separator de gaze.

duratei de reacţie. Această frînare are ca urmare scindarea incompletă a structurilor parafinice şi cicloparafinice din materia primă, în produsul cracării găsindu-se, încă, o cantitate importantă de uleiuri cracabile. Pentru a nu le pierde, ele sînt separate de reziduul şi de uleiurile grele producătoare de carboide şi sînt supuse apoi unei noi cracări; împreună cu materia primă proaspătă, ele constituie „motorina de recirculare". Modul cum se face recircularea este redat în schema din fig. 86.

Presiunea influenţează cracarea prin faptul că ajută (presiune mică) sau împiedică (presiune mare) reacţiile cu creştere de volum.

Presiunea mare favorizează transmiterea căldurii, deoarece menţine o parte din materia primă sau chiar pe toată în stare lichidă.

Din acest punct de vedere, se deosebesc procedee de cracare sub presiune joasă (stare de vapori) şi sub presiuni înalte; acestea din urmă sînt numite uneori, deşi injust, „cracare în fază mixtă".

Cracarea este influenţată în mod intens de prezenţa unor catalizatori, a căror folosire a permis dezvoltarea, în ultimele două decenii, a unor procedee, deosebit de valoroase pentru fabricarea combustibililor. Aceste procedee sînt descrise mai jos.

Scanned with OKEN Scanner

PROCEDEE DE CRACARE TERMICĂ

α) **Materia primă**. Cea mai potrivită materie primă pentru cracare este amestecul de parafine şi izoparafine superioare, care constituie produsele predominant parafinice numite uleiuri de parafină, parafină, cerezină. Cum aceste fracţiuni de ţiţei se găsesc în păcura parafinoasă şi cum separarea lor din aceasta este foarte costisitoare, au fost concepute şi au fost construite instalaţii pentru a craca direct păcura sau distilatele grele din păcură.

Materia primă se selecţionează după două criterii:

1. *Conţinutul în structuri parafinice* (parafine şi hidrocarburi mixte, cu caracter parafinic predominant), ceea ce se determină cu ajutorul factorului de caracterizare K (de preferinţă $K = 12{,}0-12{,}5$) sau, mai simplu, cu ajutorul limitelor de densitate şi de viscozitate ($d_{15} = 0{,}895-0{,}910$, cînd, respectiv $V_{50} = 6-12°E$.

2. *Conţinutul în răşini şi în asfaltene*, ceea ce se determină prin proba „gudronului" (STAS 64-49) sau prin procedeul de cocs Conradson (STAS 28-49). La o păcură parafinoasă obţinută (tip Moreni-Gura Ocniţei), cu $V_{50} = 9-12°E$, recunoscută ca o materie primă bună pentru cracare, proba de gudron dă valori cuprinse între 35 şi 45%, iar procentul de cocs, valori între 4 şi 6%.

Aceste două criterii sînt condiţionate, respectiv, de intenţia de a obţine randamente de benzină cît mai mari şi de a reduce la un minimum practic posibil formarea de carboide şi de asfaltene, care, cînd sînt în proporţie mare în reziduul de cracare, se depun în unele părţi ale instalaţiilor (ţevăria cuptoarelor, vaporizator, preîncălzitor etc) şi duc la o oprire timpurie a instalaţiei.

În instalaţiile noi, cracarea se aplică selectiv; păcura se separă în două sau în mai multe fracţiuni, după greutatea moleculară (distilare fracţionată) şi fiecare fracţiune se crachează în condiţiile optime de temperatură şi de durată. Astfel, uleiul parafinos uşor (motorina p. f. 300—400°C), la 510—530°C; uleiul greu (380—500°C,) la 485—510°C, iar reziduul distilării acestor uleiuri, format din substanţe complexe, la 460—480°C.

Cracarea se aplică şi la fracţiuni mai uşoare, de exemplu petrolul sau chiar benzina grea.

Acestea sînt formate din parafine medii ($C_{11}...C_{14}$), care se scindează foarte greu; la durate normale de reacţie (8—15 minute) ar fi necesară o temperatură de cracare de circa 600°C, ceea ce este neeconomic, mai ales că s-ar produce concomitent cantităţi mari de gaze. De aceea, aceste fracţiuni sînt supuse unui regim de temperatură şi de durată (520—540°C şi 4—9 minute), prin care se realizează o cracare mai puţin profundă, numită *reformare*, în care se produc: aromatizarea ciclohexanilor, scindarea catenelor laterale ale aromatelor monociclice omoloage (etil-benzen, dietil-benzen, izopropil-benzen etc) şi izomerizarea unora dintre parafine. Toate aceste tipuri de reacţii duc la reducerea greutăţii moleculare (producere de benzină) şi la dezvoltarea proprietăţilor antidetonante.

β) **Aparatura**. Operaţiile care constituie procedeul de cracare şi utilajul necesar pentru aceste operaţii sînt:

1. Pregătirea materiei prime prin fracţionarea păcurii, care se face în una sau în mai multe coloane de fracţionare; de obicei, fracţionarea păcurii se face în aceeaşi coloană în care se face şi fracţionarea produselor de cracare realizîndu-se astfel o bună utilizare a căldurii continue în produse (fig. 87).

2. Încălzirea şi cracarea fracţiunilor separate, în cuptoare tubulare.

Scanned with OKEN Scanner

3. Continuarea reacţiei, pentru a permite producerea reacţiilor secundare de copolimerizare, izomerizare a hidrocarburilor produse din cracare, adică producerea fenomenelor exoterme sau puţin endoterme şi pentru a împiedica reacţiile puternic endoterme de ciclizare şi de condensare moleculară a hidrocarburilor grele nescindabile; această operaţie se desfăşoară în camera de reacţie.

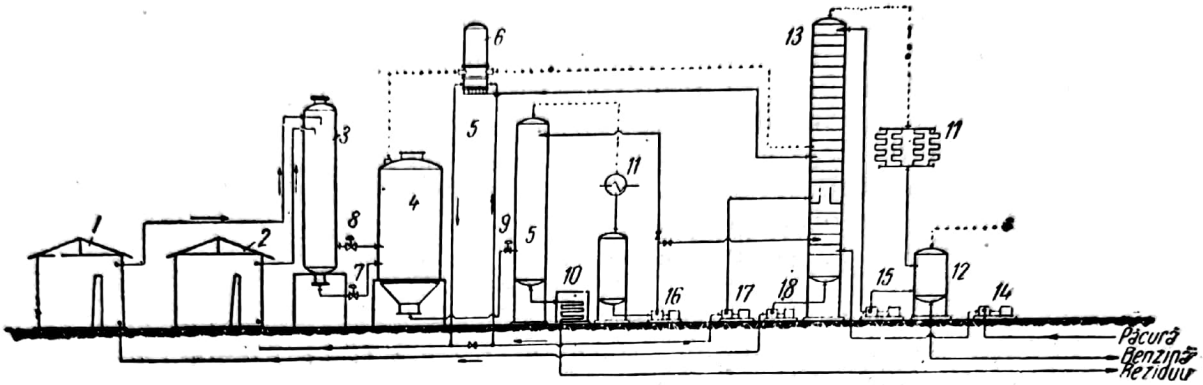


Fig. 87. Schema tehnologică a unei instalaţii de cracare selectivă a păcurii, cu două cuptoare:
1 şi *2* — cuptoare tubulare; *3* — cameră de reacţie; *4* şi *5* — vaporizatoare; *6* — schimbător de căldură; *7*, *8* şi *9* — ventile de reducţie; *10* — răcitor de reziduu; *11* — condensatoare; *12* — separator de gaze; *13* — coloană de fracţionare; *14* — pompă de alimentare; *15* şi *16* — pompe de reflux; *17* şi *18* — pompe de ulei uşor şi de ulei greu (calde).

4. Oprirea reacţiilor de cracare, prin reducerea presiunii sub care se află produsele de cracare, cu ajutorul ventilelor.

5. Fracţionarea produselor în vaporizatoare, în coloane de fracţionare şi în separator.

Spre deosebire de utilajul folosit în distilarea ţiţeiului, utilajul de cracare — din cauza regimului de temperatură şi de presiune înaltă — este construit, în cea mai mare parte, din oţeluri aliate.

Pompele sînt de construcţie specială pentru temperaturi înalte.

γ) **Regimul tehnologic.** Au existat numeroase tipuri de instalaţii, care, treptat, au fost modificate, pe măsură ce cunoaşterea amănunţită a parametrilor termochimici şi a fenomenelor, care se produc în condiţii supracritice, a permis proiectări raţionale; azi, instalaţiile au fost reduse la cîteva tipuri constructive, care, în principiu, au aceeaşi schemă de bază. Fig. 87 reprezintă o astfel de instalaţie cu două cuptoare.

Păcura parafinoasă este pompată în coloana de fracţionare, în care, prin contact direct cu produsele de cracare, se încălzeşte pînă la 375—385°C. Prin aceasta, o parte din uleiurile parafinoase din păcură se vaporizează şi se ridică spre capul coloanei, iar reziduul cade la fundul ei, unde întîlneşte motorina grea, cracată, de recirculare, care este pompată continuu din vasul de recepţie al vaporizatorului. Din fundul coloanei se trag, cu pompe calde, reziduul şi uleiul greu şi, respectiv, uleiul uşor condensat pe talerul receptor din mijlocul coloanei; aceste două fracţiuni sînt pompate (25—45 at) în cuptoare, unde, încălzindu-se, sînt cracate, şi de unde ies produsele cu temperaturi de 480—490°C şi, respectiv, de 515—525°C. Uleiul uşor este preîncălzit în prealabil cu produsele (gaze şi lichidele medii în stare de vapori) care ies din vaporizator.

Scanned with OKEN Scanner

Produsele de cracare, după ce stau cîtva timp (după nevoie) în camera de reacţie (la circa 15—25 at şi 460—480°C), sînt destinse în vaporizator (440°C şi 5—10 at), în care se separă:

1) reziduul lichid, care trece în al doilea vaporizator (380°C şi 2 at), unde se desparte în reziduu de cracare gros (d_{15}= 0,980—1,050) şi în ulei greu de recirculare, care se pompează în coloana de fracţionare;

2) vaporii de ulei uşor (motorină de recirculare) şi de benzină şi gaze, care, trecînd prin schimbător, ajung în coloana de fracţionare, unde se produce separarea lor.

Regimurile tehnologice pentru cracarea unei păcuri parafinoase şi a uneia semiparafinoase sînt redate în tabela 72.

O astfel de instalaţie poate lucra continuu 30—50 zile, pînă cînd din cauza depunerii de cărbune („cocsare") în ţevile cuptorului şi în unele din vase, ea trebuie scoasă din funcţiune, spre a fi curăţită.

Consumurile aproximative ale unei instalaţii, care prelucrează 600—800 t/zi, este:

Combustibil (10 000 kcal/kg)	56 kg/t păcură
Abur	350 kg/t păcură
Energie electrică	kWh/t păcură
Apă de răcire	14—16 t/t păcură

Calculat în combustibil echivalent revine la circa 80—90 kg combustibil de 10 000 kcal/kg la 1 t păcură.

δ) **Produsele de cracare termică.** Calitatea produselor şi randamentele obţinute depind, în mare măsură, de natura chimică a materiei prime. Ca exemplu, în tabela 72 sînt reproduse datele analitice şi randamentele produselor obţinute prin cracarea a două păcuri diferite.

În funcţie de calitatea materiei prime şi a intensităţii cracării, randamentele de benzină şi de gaze pot fi calculate cu ajutorul următoarelor formule empirice:

$$B = 30{,}8 + (161 + 9t)\frac{d_r - d_p}{d_r \cdot d_p} \cdot \frac{1}{K}, \qquad (53)$$

$$G = 63{,}7\frac{d_r - d_p}{d_r \cdot d_p},$$

în care: B este randamentul în benzină, în % vol.;
G — randamentul în gaze, în % greutate;
d_p — densitatea la 15°C a materiei prime;
d_r — densitatea la 15°C a reziduului obţinut;
K — factorul de caracterizare;
t — punctul final al distilării STAS al benzinei ce se obţine prin cracare.

Păcura cu viscozitate mare se poate craca uşor (460—475°C) şi, prin aceasta, produce numai o cantitate mică de benzină, dar produce multă motorină (scindare la mijlocul moleculei); această motorină poate fi supusă, după separarea ei de reziduu, la o cracare intensă. Cracarea uşoară a păcurii este cunoscută sub numele de *reducerea viscozităţii*.

Dacă însă se crachează păcura la temperaturi înalte (490—510°C), se formează, alături de benzină de bună calitate (C.O.=68—72), şi o cantitate mare de carboide. Pe acest principiu se bazează procedeul de cocsificare *„cracare pînă la cocs"*, prin care se obţine un cărbune potrivit pentru fabricarea de electrozi.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 72. Regimul tehnologic şi randamentele unei instalaţii de cracare selectivă cu două cuptoare

Specificaţii	Păcura parafinoasă	Păcura semiparafinoasă
Materia primă		
Păcură, în %	100,0	100,0
Densitatea la 15°C	0,903	0,939
Viscozitatea la 50°C, în °E	6,7	17,5
Punctele de congelare, în °C	+37	+8
Distilat la 360°C, în %	24	23
Probă de gudron, în %	33	54
Regimul tehnologic		
Cuptorul 1: ieşire		
temperatura, în °C	487	486
presiunea, în at	7,9	
Cuptorul 2: ieşire		
temperatura, în °C	522	528
presiunea, în at	17,2	
Vaporizator: fund		
temperatura, în °C	445	441
presiunea, în at	5,4	
Coloana de fracţionare: fund		
temperatura, în °C	383	376
presiunea, în at	4,2	
Coloana de fracţionare: cap		
temperatura, în °C	183	181
presiunea, în at	3,8	
Durata ciclului (medie), în zile	42	31
Raţia de reciclu cuptor 1	2,55	2,65
Raţia de reciclu cuptor 2	3,30	3,45
Produse		
Gaze (după absorbţie), în %	9,4	9,8
densitate (aer)	1,22	1,27
Conţinut în olefine, în % greut.	21,8	29,0
Benzină stabilizată, în %	35,6	31,2
Densitatea la 15°C	0,731	0,739
Presiunea de vapori, în mm col. mercur	485	500
Distilarea: iniţial, în °C	33	30
la 30 %, în °C	98	92
final, în %	196	195
Cifra octanică	63—64	65—66
Gume actuale	18	23
Reziduu	52,6%	56,5%
Densitate la 15°C	0,998	1,014
Viscozitate la 50°C, în °E	37	71
Cărbune Conradson, în %	5,1	6,2
Sediment, în %	0,25	0,17

Scanned with OKEN Scanner

Cocsificarea se face:

1) prin menţinerea reziduurilor grele de la distilarea în vid a păcurilor sau a acelora de la operaţiile de cracare termică, un timp destul de lung (1—4 ore), la temperaturi care favorizează reacţiile de amplificare moleculară (copolimerizarea hidrocarburilor ciclice, în special aromatice);

2) prin contactul dintre vaporii de uleiuri grele şi a picăturilor de asfaltene cu particule de cocs încălzit în prealabil la temperaturi mari (550—600°C), ceea ce are ca urmare cocsificarea şi depunerea carboidelor formate pe aceste particule.

În primul caz, procedeul este discontinuu, depunerea cocsului făcîndu-se în camere, care se umplu şi se golesc periodic. În cel de-al doilea caz, procedeul este continuu, particulele de cocs, care iniţiază reacţia de cocsificare, sînt de mărimea unor mărgele (1—5 mm diametru) sau pulverulente (10—200 μ).

Aceste două forme ale procedeului continuu sînt analoge cu cele două forme de cracare catalitică cu catalizator mişcător (fig. 90, catalizator mişcător, respectiv fig. 91, catalizator fluidizat).

Motorina poate fi cracată şi mai intens, în care caz se obţine o cantitate mare de gaze nesaturate; această operaţie se face în scopul obţinerii de olefine inferioare, foarte utile pentru industria petrochimică. Pentru a îndrepta reacţiile şi mai mult către producerea de gaze, se conduce cracarea la presiuni joase (2—3 ata), ceea ce face ca materia primă să reacţioneze în stare de vapori.

PROCEDEE DE CRACARE CATALITICĂ

Încă de mult s-a întrevăzut posibilitatea folosirii catalizei în procedeele de cracare, deoarece, în acest proces endotermic, anumiţi catalizatori, prin acţiunea lor specifică de schimbare a energiei de activare, pot reduce temperatura de scindare astfel, încît pe de o parte să se micşoreze consumul de energie, iar pe de alta, să se poată controla intensitatea reacţiilor de amplificare, care duc la formarea de carboide.

Iniţial s-au folosit catalizatori care formează complecşi, cum sînt unele halogenuri (mai ales $AlCl_3$ şi $ZnCl_2$), dar încercările, deşi au dat rezultate tehnice mulţumitoare, nu au putut fi dezvoltate, deoarece coroziunile provocate de acidul clorhidric degajat făcea ca procedeele să fie neeconomice.

S-au făcut încercări cu catalizatori de contact, în special silice coloidă şi hidrosilicaţi naturali, dar mult timp nici utilizarea acestora nu a putut fi aplicată industrial, deoarece catalizatorii se uzau repede prin depunerea de răşini şi de carboide pe suprafaţa lor, ceea ce necesita regenerarea lor frecventă. Realizarea procedeelor pe care le foloseşte azi industria de prelucrare se datoreşte soluţiilor tehnice de regenerare rapidă şi continuă, chiar în timpul procesului de cracare.

Cataliza cracării prin catalizatori de contact se bazează pe selectivitatea adsorbţiei, prin care se activează toate reacţiile ce se produc concomitent în cracare, dar într-o măsură diferită. Hidrocarburile din numeroasele clase, care se găsesc în fracţiunile de ţiţei, cînd sînt puse în prezenţa catalizatorilor de contact, se adsorb selectiv, şi anume în ordinea:

aromate policiclice... poliene... aromate benzenice... cicloparafine... olefine... parafine.

Prin aceasta, reacţiile de amplificare sînt active într-o măsură mult mai mare decît cele de scindare. Produsele grele ale primelor reacţii, fiind mai polare decît cele uşoare şi decît parafinele şi olefinele, rămîn adsorbite pe

Scanned with OKEN Scanner

catalizator, în timp ce produsele scindărilor şi izomerizărilor se desorb progresiv, datorită polarităţii lor reduse sau nule. În modul acesta, catalizatorul face o separare a fracţiunilor uşoare şi a celor medii (în speţă: gaze, benzină, motorină) de compuşii grei; de altfel, rămînerea acestora în contact îndelungat cu catalizatorul duce la dehidrogenarea lor, adică la cocsificare. Acţiunea catalizatorului de hidrogenare a aromatelor policiclice produce o atmosferă hidrogenantă, care provoacă saturarea compuşilor volatili. Nu se produce o mărime a randamentului în produse grele, deoarece nu se produc dehidrogenarea şi copolimerizarea olefinelor inferioare în măsura în care aceste fenomene au loc în cracarea termică[1]).

Catalizatorul cel mai întrebuinţat este format din hidrosilicaţi de aluminiu (montmorillonite, bentonite) naturali, în stare de pulbere sau de granule.

Regenerarea lui se face arzînd în curent de aer compuşii carboidici din capilare, la temperaturi de circa 600—650°C.

α) **Materia primă.** Poate fi cracată catalitic orice fracţiune care conţine hidrocarburi parafinice $C_{14}...C_{40}$, cum şi hidrocarburi mixte cu catene parafinice lungi. Reacţia catalitică de scindare a acestora din urmă se produce cu viteză mult mai mare decît în cazul cracării simple, ceea ce face ca durata necesară pentru cracarea materialului scindabil să fie suficient de scurtă, pentru ca reacţiile de amplificare a cicloparafinelor, aromatelor şi olefinelor inferioare să nu se producă decît într-o măsură redusă.

Pentru a evita uzura rapidă a catalizatorului se evită folosirea fracţiunilor cu un conţinut mare de structuri ciclice. Se folosesc, în general, fracţiuni, 240—420°C din ţiţeiuri parafinoase sau intermediare, cum sînt motorinele cu puncte de congelare între —15 şi +20°C, uleiul uşor („solar") de la distilarea în vid a păcurii, uleiuri filtrate de la fabricarea parafinei şi motorine provenind de la cracarea uşoară a păcurii; nu se folosesc însă motorine de recirculare din instalaţiile de cracare termică[2]).

β) **Aparatura.** Cracarea catalitică a putut fi realizată tehnic atunci cînd s-a rezolvat problema regenerării rapide şi ieftine a catalizatorului.

Pentru regenerare sînt două posibilităţi:

— catalizatorul este depus în strat fix, în mai multe vase, care sînt folosite pe rînd, cracarea făcîndu-se alternativ cu regenerarea, sau

— catalizatorul este introdus în mod continuu întru-un reactor, din care catalizatorul uzat este evacuat, de asemenea, în mod continuu. Aceasta presupune regenerarea neîntreruptă a catalizatorului într-o instalaţie anexată reactorului.

Toate instalaţiile se compun din:

— cuptorul de încălzire şi vaporizare a materiei prime;
— secţiunea de reacţie catalitică;
— secţiunea de regenerare a catalizatorului;
— secţiunea de fracţionare a produselor.

Prima şi ultima operaţie se fac în aparate care nu se deosebesc mult de cele folosite în cracarea termică; celelalte două sînt specifice cracării catalitice.

1. *Instalaţia cu strat nemişcat de catalizator* are secţia de cataliză formată din mai multe reactoare (de obicei şase) care lucrează succesiv. În fig. 88 este reprezentat schematic schimbul care se face între reactoare: în *a*, reactorul *I* crachează, în timp ce reactorul *II* se află în cursul regenerării; în *b*, operaţiile

---

[1]) V. studiul de sinteză din „Erdöl und Kohle", mai 1953, pag. 252—259.

[2]) Materia primă se prepară şi prin distilare-destructivă a păcurii. Aceasta se poate face prin procedeul HOUDREZID; v. oil and Gas J. — 9 mai 1955.

Scanned with OKEN Scanner

s-au inversat. Pentru a evita exploziile ce s-ar produce, dacă aerul ar intra în contact cu vaporii, fiecare dintre cele două operaţii principale este urmată de o spălare cu abur, pentru a evacua vaporii după cracare şi apoi pentru a înlătura urmele de aer, după regenerare.

Un ciclu complet durează circa 30 minute[1]).

2. *Instalaţia cu catalizator suspendat* (în suspensie) în materia primă (fig. 89) este o unitate de cracare termică, căreia i s-a scos din circuit camera de reacţie, şi care este completată cu o instalaţie de filtrare a reziduului.

Catalizatorul se adaugă materiei prime în proporţie de 2—3%; cracarea se produce în cuptor, iar regenerarea catalizatorului uzat se face într-un cuptor rotativ de tipul Nicols-Herreshof.

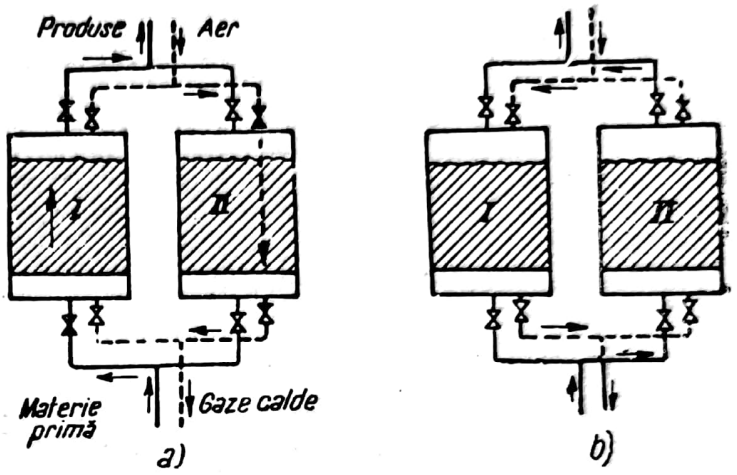


Fig. 88. Schema de principiu a circulaţiei materiei prime în reactoarele unei instalaţii de cracare cu catalizator nemişcat.

3. *Instalaţia cu catalizator mişcător* (fig. 90) cuprinde un singur reactor — în care vaporii parcurg spaţiul în direcţie verticală, de sus în jos sau invers, prin masa de catalizator, care curge cu o viteză mică (0,5—2 mm/s) — şi un regenerator, care este un cuptor cu 6—10 secţiuni suprapuse de ardere progresivă. În ambele vase, catalizatorul, în formă de mărgele dure (cu diametrul

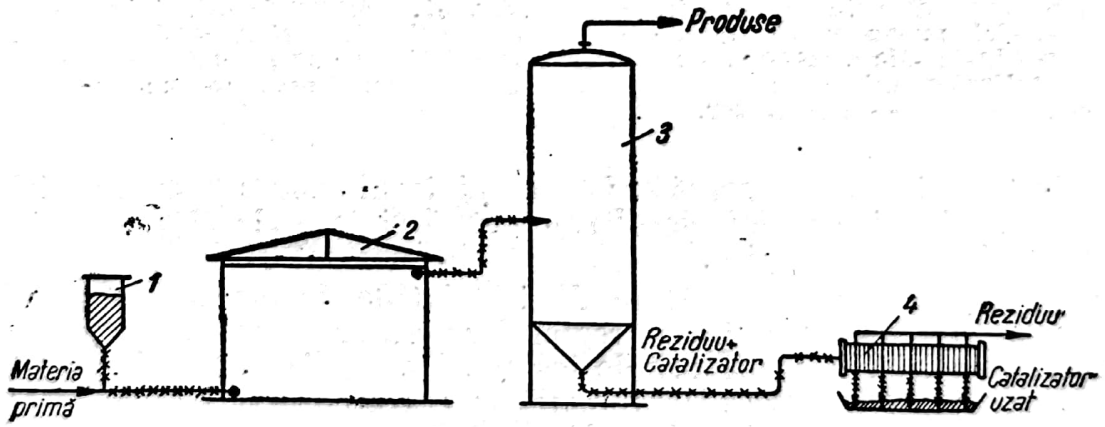


Fig. 89. Schema de principiu a unei instalaţii cu catalizator suspendat:
1 — catalizator; *2* — cuptor; *3* — vaporizator; *4* — filtru.

de circa 2—3 mm), se mişcă prin cădere liberă; transportul de la reactor la regenerator şi viceversa se face cu ajutorul unor elevatoare pneumatice sau cu cupe.

4. *Instalaţia cu catalizator fluidizat* (fig. 91) este asemănătoare, în principiu, cu cea descrisă anterior; cataliza şi regenerarea catalizatorului se fac în

[1]) 10 minute cracare, 4—6 minute spălarea cu abur, 8—12 minute regenerarea catalizatorului, 3—6 minute evacuarea aerului şi a gazelor de ardere.

Scanned with OKEN Scanner

două aparate deosebite (v. şi Manualul inginerului chimist vol. IV, p. 1147). În acest tip de instalaţii, în ambele aparate, catalizatorul se află dispersat în stare de suspensie (gazosol) în masa de vapori, respectiv de aer. El este în stare de pulbere fină (2—100 μ), formînd cu vaporii amestecuri de densităţi corespunzătoare vitezei de mişcare a vaporilor, şi menţinerea voită a lui în această stare de „fluidizare" depinde de durata de reacţie. Separarea pulberii

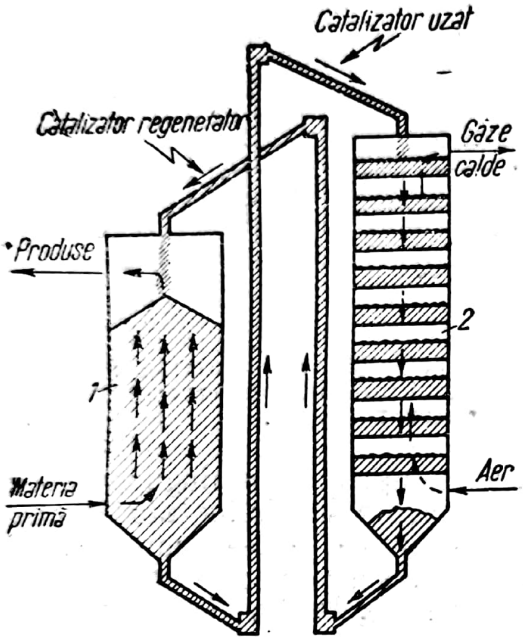


Fig. 90. Schema de principiu a circulaţiei materiei prime şi a catalizatorului, într-o instalaţie de cracare cu catalizator mişcător:
1 — reactor; *2* — regenerator.

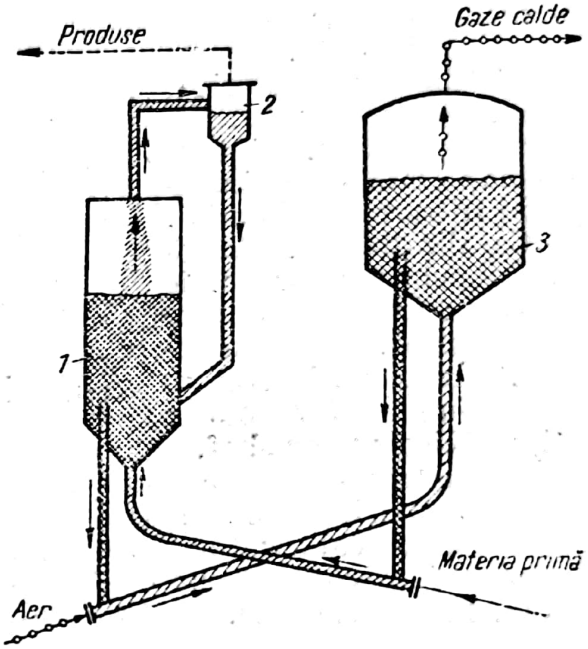


Fig. 91. Schema de principiu a circulaţiei materiei prime şi a catalizatorului, într-o instalaţie de cracare cu catalizator fluidizat:
1 — reactor; *2* — separator; *3* — regenerator.

de catalizator din masa gazoasă se face cu ajutorul unor separatoare ciclonice, montate uneori chiar în interiorul reactorului şi în acela al regeneratorului, şi cu precipitatoare electrice.

γ) **Regimul tehnologic.** Afară de instalaţiile de cracare cu catalizator în suspensie, în care se păstrează regimul de cracare termică a cuptorului de ulei uşor, în celelalte trei tipuri de instalaţii se aplică un regim mult mai, puţin riguros; presiunea este apropiată de cea atmosferică (1,5—3 ata), iar temperatura din reactor este între 470 şi 495°C.

Mersul reacţiilor de cataliză şi de ardere se reglează prin variaţia debitelor de catalizator (înălţimea stratului fluidizat), de materie primă şi, respectiv, de aer. Raportul dintre debitul de materie primă şi cel de catalizator trebuie să fie cuprins, în mers normal, între 2 : 1 şi 10 : 1.

Reperul de bază în conducerea operaţiilor este starea catalizatorului; el trebuie considerat, practic, epuizat, cînd s-a depus pe el o cantitate de carboide reprezentînd 5—6% din greutatea lui. Pentru a nu risca dezactivarea definitivă, se reglează debitele astfel, încît depunerile să nu depăşească 4%[1]).

[1]) Se folosesc şi catalizatori naturali activaţi în mod special, care rezistă regenerării chiar atunci cînd conţinutul de carboide depuse atinge 6%.

Tabela 73. Randamentele şi regimul tehnologic al unor cracări cu catalizator fluidizat

	Motorina din ţiţei parafinos	Motorina din ţiţei intermediar	Motorina din ţiţei asfaltos
Materia primă			
Densitatea la 15°	0,823	0,880	0,926
Punctul de congelare, în °C	—6	+18	sub —25
Viscozitatea la 50°C, în °E	1,31	1,52	2,2
Factor de caracterizare *K*	12,30	12,01	11,40
Cărbune Conradson, în % greut.	0,02	0,46	0,50
Conţinut în sulf, în % greut.	0,05	0,37	1,94
Distilare fracţionată:			
punctul iniţial în °C	222	266	210
la 10%, în °C	268	317	296
la 50%, în °C	295	384	422
la 90%, în °C	330	475	485
Regim tehnologic			
Temperatura de reacţie, în °C	494	485	473
Conversiunea, în % vol.	89,5	72,8	56,4
Raportul de recirculare	1:1	0,6; 1	0:1
Catalizator	sintetic	sintetic	sintetic
Produsele			
Gaz sărac, în % greut.	13,6	11,2	7,9
Fracţiunea C_4, în % greut.	13,2	9,8	6,5
Benzina debutanizată, în % greut.	54,6	46,1	36,1
Densitatea la 15°C	0,742	0,748	0,765
Presiunea de vapori, în mm col. mercur	315	295	275
Cifra octanică (STAS)	78	79	81,5
Distilare fracţionată punctul iniţial, în °C	43	44	51
la 10%, în °C	59	63	68
la 50%, în °C	106	118	127
la 90%, în °C	195	182	187
punctul final, în °C	207	202	203
Compoziţie:			
parafine + cicloparafine, în % greut.		33	32
olefine, în % greut.		52	40
aromate, în % greut.		15	28
Conţinut în sulf, în %	0,01	0,05	0,19
Motorină catalitică, în % greut.	9,3	26,3	44,0
Densitatea la 15°C	0,850	0,903	0,953
Punctul de congelare, în °C	0,850	—8	sub —25
Viscozitatea 50°C, în °E		1,13	1,25
Conţinut în sulf, în %		0,46	1,8
Distilare fracţionată,			
punctul iniţial, în °C	239	239	224
la 10%, în °C	254	246	249
la 50 %, în °C	264	278	288
la 90%, în °C	272	337	366
punctul final, în %	333		
Cocs, în % greut.	6,0	4,1	3,3

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 73 sînt redate regimurile tehnologice şi rezultatele obţinute la cracarea unor motorine din ţiţeiuri diferite, prin procedeul cu catalizator fluidizat[1]).

δ) **Produsele de cracare catalitică.** Prin cracare catalitică se obţin gaze şi fracţiuni volatile uşoare şi medii; fracţiunile care în cracarea termică constituie reziduul de cracare, sînt aici transformate în carboide depuse pe catalizator.

Calitatea produselor depinde de:

— greutatea moleculară medie a materiei prime (cînd aceasta este mică, se obţin benzine mai nedetonante şi cu un conţinut de aromate şi izoparafine mai ridicat);

— natura chimică a materiei prime (motorinele parafinoase dau benzine cu cifră octanică scăzută, iar motorinele nesaturate dau benzine cu cifră octanică ridicată).

Randamentul de benzină este cu atît mai mare, cu cît materia primă este mai volatilă şi cu un caracter mai saturat.

Atît benzinele, cît şi motorinele catalitice, sînt chimic mult mai stabile decît produsele respective, provenind din cracarea termică.

După o uşoară rafinare, benzinele catalitice pot fi folosite la prepararea combustibililor pentru avioane cu motor cu explozie.

Produsele de cracare catalitică sînt lipsite de compuşi cu sulf, deoarece datorită acţiunii intense de adsorbţie a catalizatorului, compuşii cu sulf din materia primă suferă transformări de amplificare moleculară, care duc la formarea de complecşi cu caracter asfaltic.

Folosind acest fenomen general de migrare a sulfului din fracţiunile uşoare în depozitul carboidic de pe catalizator, s-a creat un *procedeu de desulfurare catalitică* a produselor; acest procedeu foloseşte drept catalizator un amestec de hidrosilicaţi de aluminiu, cu oxizi de crom şi aluminiu.

COMBUSTIBILI LICHIZI DIN GAZE DE RAFINĂRIE

Instalaţiile de cracare termică şi catalitică produc cantităţi apreciabile de gaze, circa 8—12%, asupra materiei prime cracate; acestea conţin hidrocarburi nesaturate în proporţie de 20—40% şi mai ales propenă şi olefine C_4 şi C_5. Conţin, de asemenea, izoparafine (C_4 şi C_5) care, în cazul gazelor de la cracarea catalitică, reprezintă 2—4% din materia primă.

Olefinele şi izoparafinele C_3, C_4 şi C_5 se pun în valoare prin transformare în componenţi de mare valoare pentru prepararea benzinelor nedetonante; principalele procedee folosite pe scară industrială în acest scop sînt:

— polimerizarea propenei şi a butenelor;

— polimerizarea selectivă a izobutenelor, care duce la izooctene;

— copolimerizarea etenei cu izobutanul, care produce izohexan;

— alchilarea ixobutenei cu izobutanul, care produce izooctan.

Aceste sinteze folosesc ca materii prime hidrocarburi pure sau fracţiuni înguste, concentrate în componentul reactiv. Prepararea materiei prime se face prin distilarea fracţionată a gazelor brute de cracare, operaţie prin care, folosind cîte o coloană eficace pentru fiecare fracţiune, se ajunge, în cazul fracţiunilor C_3, C_4 şi C_5, la concentraţii de 90—96% în componentul urmărit.

[1]) Se supun cracării catalitice (la temperaturi mai ridicate decît cele de cracare a motorinei) benzine şi petrol uşor. S-a răspîndit foarte mult procedeul cu platină drept catalizator (platformare).

Fracţiunile se tratează în acestă stare, olefinele şi izolefinele găsindu-se în amestec cu parafinele normale, acestea neintrînd în reacţie.

În unele cazuri, cum este, de exemplu, polimerizarea catalitică a butenelor şi izobutenelor, al căror produs se supune apoi hidrogenării catalitice, fracţiunile de gaze trebuie să fie desulfurate în prealabil (spălare cu leşie de hidroxid de sodiu, cu fenolaţi, cu soluţii de amine etc.).

α) **Polimerizare**. Se poate face prin încălzire simplă la 540—600°C şi la presiuni de 80—120 at, în instalaţii asemănătoare cu cele de cracare termică. Cînd materia primă este fracţiunea $C_3 + C_4$, se obţin amestecuri de hexeni, hepteni şi octeni, care constituie o fracţiune de benzină cu caracter nesaturat. Această fracţiune se întrebuinţează ca un component octanic în benzina de automobil; pentru folosirea drept component al benzinei de avion este necesar ca fracţiunea produsă să fie hidrogenată în prealabil.

Aceleaşi reacţii de polimerizare se pot realiza şi prin cataliză cu acid sulfuric. În acest caz, acidul sulfuric acţionează ca un catalizator, care formează complecşi; reacţia se produce în două trepte:

I. $H_2SO_4 + i \cdot C_4H_8 \longrightarrow HSO_4 - i \cdot C_4H_9$.

II. $HSO_4 - i \cdot C_4H_9 + i \cdot C_4H_8 \longrightarrow H_2SO_4 + i \cdot C_8H_{16}$.

Cele două trepte se produc la temperaturi diferite.

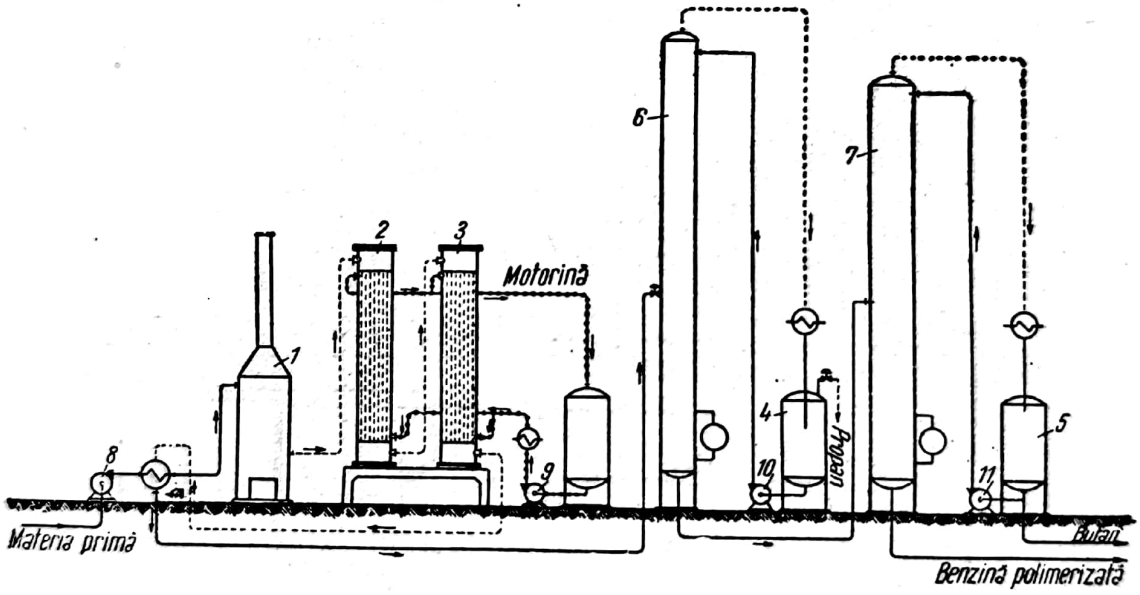


Fig. 92. Schema tehnologică a unei instalaţii de polimerizare neselectivă cu acid fosforic:
1 — cuptor; *2* şi *3* — reactoare; *4* şi *5* — separatoare; *6* şi *7* — coloane; *8*, *9*, *10* şi *11* — pompe.

Polimerizarea se face în mod analog cu acid fosforic la cald, în stare de vapori. Condiţiile de regim sînt, în acest caz, următoarele:

Polimerizarea cu acid sulfuric:
la rece...la 20—35°C (I); 90°C (II);
la cald...la 80°C (I); 80°C (II) cu schimbare de concentraţie.
Polimerizarea cu acid ortofosforic:
cu fracţiune $C_3 + C_4$... la 200—260°C şi 15—30 at;
cu fracţiune C_4 selecţionată la 160—170°C şi 40—50 at.

Randamentele sînt de 80—92% din cele teoretice. În fig. 92 este reprezentată schema unei instalaţii de polimerizare neselectivă cu acid fosforic.

Fracțiunea $C_3 + C_4$ este încălzită în cuptorul *1*, pînă la temperatura de reacție, și trece apoi, în serie, prin reactoarele, în care se află catalizatorul acid fixat pe hidrosilicat de aluminiu; temperatura în reactoare este menținută prin circulație de motorină. Produsul de reacție este depropanizat în cele două coloane.

β) **Alchilare**. Procedeul de alchilare termică se aplică azi numai în cazul sintezei neohexanului (2,2 - dimetil - butan), cînd se folosește o instalație asemănătoare instalațiilor de cracare, fără cameră de reacție. Materia primă este un amestec de etan și izobutan; condițiile de regim sînt 490—520°C și 280—300 at, iar randamentul este circa 90% din cel teoretic.

Se aplică într-o măsură mult mai mare alchilarea catalitică cu acid sulfuric, folosind ca materie primă fracțiunea generală $C_3 + C_4 + C_5$, sau fracțiunea selecționată C_4. Condițiile de lucru, în aceste cazuri, sînt următoarele:

Alchilare neselectivă	5—20°C; 8—15 at.
Alchilare selectivă	0—10°C; 2—6 at.

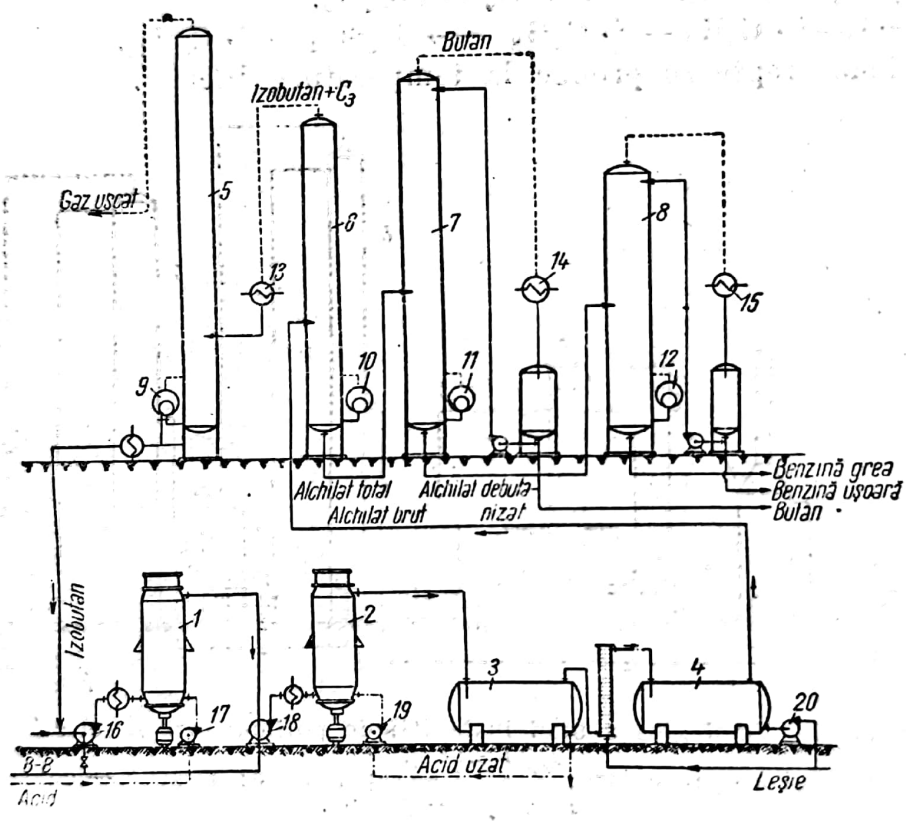


Fig. 93. Schema tehnologică a unei instalații de alchilare cu acid sulfuric:
1 și *2* — reactoare-amestecătoare; *3* — separator; *4* — spălător; *5*, *6*, *7* și *8* — coloane; *9*, *10*, *11* și *12* — fierbătoare; *13*, *14*, și *15* — condensatoare; *16*, *17*, *18*, *19*, și *20* — pompe.

Concentrația acidului trebuie să fie între 90 și 96%.

Produsele ce se obțin în aceste două cazuri sînt amestecuri de izoparafine $C_6—C_9$, avînd cifre octanice cuprinse între 92 și 94.

În fig. 93 este reprezentată schema tehnologică a unei instalații de alchilare cu acid sulfuric; instalația se compune dintr-o baterie de două

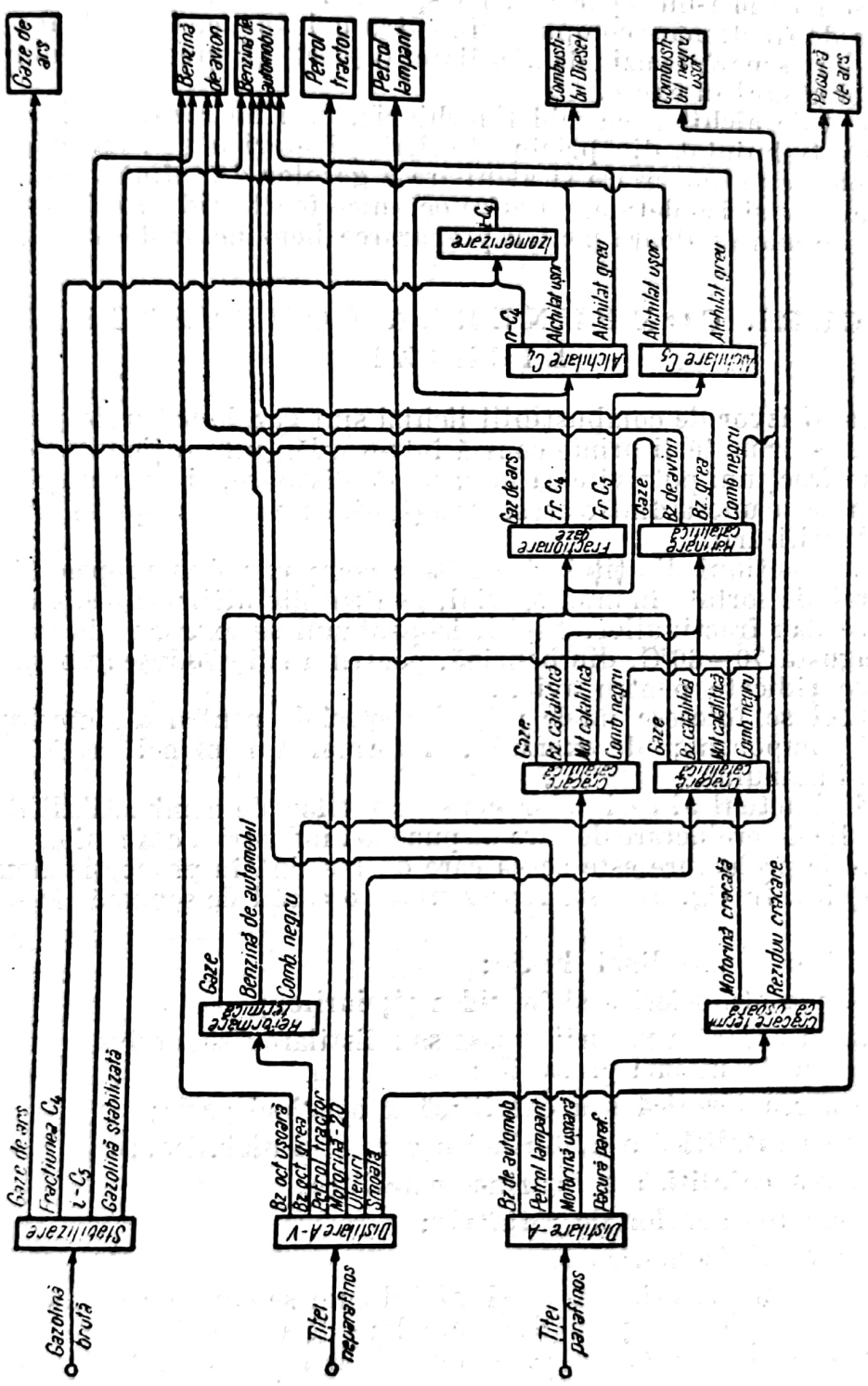


Fig. 94. Schemă rațională de prelucrare a țițeiurilor pentru fabricarea de combustibili lichizi.

Scanned with OKEN Scanner

reactoare-amestecătoare, în care sînt puse în contact cele două lichide: fracţiunea C_4 (BB), cu un exces de $i-C_4$, şi acidul. Separarea alchilatului brut de acidul uzat se face într-un separator, iar spălarea în spălător.

O secţie de fracţionare compusă din patru coloane, cu fierbătoarele şi condensatoarele lor, separă benzinele alchilate (uşoară şi grea), de butanul rezidual şi de izobutanul în exces.

Procedeul de alchilare cu acid fluorhidric, deşi dă rezultate foarte bune, nu mai este întrebuinţat din pricina toxicităţii mari a acestui acid.

Produsele de polimerizare şi alchilare a gazelor de rafinării sînt amestecuri de izoparafine şi izoolefine, cu cifre octanice foarte ridicate (90—98); prin aceasta, sînt de mare valoare pentru prepararea benzinelor de avion.

AMESTECURI. COMPUNEREA COMBUSTIBILILOR LICHIZI

Principalul izvor de combustibili lichizi sînt gazele naturale şi ţiţeiurile. Prelucrarea acestor materii prime constă într-o înlănţuire raţională de operaţii de separare în fracţiuni potrivite ca interval de distilare, şi de operaţii de transformare chimică a unora dintre aceste fracţiuni, care nu corespund din punctul de vedere al utilizării.

În unele fracţiuni din ţiţeiuri se găsesc componenţi cu proprietăţi deosebite, care trebuie sortate în mod special, pentru alte utilizări decît cele obişnuite care se dau fracţiunilor. Astfel, izopentanul se extrage din gazolină şi fracţiunea îngustă 70—80°C, din benzină, pentru a fi introduse în benzinele cu cifre octanice ridicate pentru avion.

Tot astfel se folosesc unele procedee speciale pentru a ridica valoarea unui anumit component; de exemplu, reformarea benzinei grele octanice, izomerizarea butanului.

În stadiul actual al cerinţelor consumatorilor de combustibili lichizi şi cu posibilităţile de prelucrare de care dispune azi industria, cea mai corespunzătoare schemă de prelucrare este aceea care dă benzină în proporţie maximă în raport cu ţiţeiul. În fig. 94 este reprezentată o astfel de schemă, în care sînt combinate:

— stabilizarea gazolinei brute;

— distilarea atmosferică şi în vid a ţiţeiurilor;

— cracarea uşoară a păcurii groase sau distilare destructivă (atmosferică), pentru obţinerea de uleiuri cracabile;

— reformarea termică sau catalitică a benzinei grele;

— cracarea catalitică a motorinei uşoare şi a uleiurilor;

— rafinarea catalitică a benzinei catalitice;

— fracţionarea gazelor de rafinărie;

— alchilare şi izomerizare.

În această schemă este arătat şi modul cum se compun produsele finite; nu sînt incluse în schemă operaţiile secundare de neutralizare, rafinare acidă, decolorare, dezodorizare etc., care se aplică, de la caz la caz, după cum cer condiţiile limitative ale standardelor.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. Черножуков Н. И., Технология нефти, т. III., Москва, Гостоптехиздат, 1952.

2. Cernojukov N. I., Obreadcikov, S. N., Chimia ţiţeiului şi a gazelor din ţiţei (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1951.

3. Comisia de Standardizare, Colecţia de Standarde de Stat.

4. Cosmin M., Combustibilii Diesel şi motorinele romîneşti, Bucureşti, 1940.

5. Эланский В. И., Оценка качеств моторных топлив, Москва, Гостоптехиздат, 1946.

6. Ellis Carleton, Chemistry of Petroleum Derivatives, vol. II, New-York, Reinhold, 1937.

7. Engler-Höfer, Untersuchungsmethoden des Erdöls und seiner Produkte, Leipzig, S. Hirzel, 1930.

8. Eucken A., Grundriss der physikalischen Chemie, Leipzig, S. Hirzel-Verlag, 1942.

9. Gruse W. A., Stevens D. R., Chemical Technology of Petroleum, New-York, Mc Graw-Hill, 1942.

10. Гурвич И. Л., Технология нефти 1, Москва, Гостоптехиздат, 1952.

11. Gurevici L., Traitement des huiles minérales, Paris, Barenger, 1925.

12. Kireev V.A., Curs de chimie fizică (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1954.

13. Krőnig W., Die katalitische Drückhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralőlen, München, 1950.

14. Lukaşevici I. P., Smidovici E. V., Tehnologia petrolului (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1951.

15. Министерство Нефтяной Промышленности, Технические нормы на нефтепродукты, Москва, 1951.

16. Neumann B., Lehrbuch der Chemischen Technologie und Metalurgie, Berlin, 1939.

17. Обрядчиков С. Н., Производство моторных топлив, Москва, Гостоптехиздат, 1949.

18. Обрядчиков С. Н., Технология нефти, часть II, Москва — Ленинград, Гостоптехиздат, 1952.

19. Рагозин Н. А., Справочник по авиационным и автомобильным топливам, Москва, 1947.

20. Rossini F. D., A.P.I. Project Nr. 6, The separation, identification and determination of the chemical constituents of comercial Petroleum Fractions, Chem. Eng. News, 25, 230, 1947.

Scanned with OKEN Scanner

IV. COMBUSTIBILII GAZOŞI

CONSIDERAŢII GENERALE

Gazele combustibile interesează în mod cu totul deosebit atît termoenergetica industrială, cît şi industria chimică, deoarece ele pot fi utilizate fie pentru combustie, fie ca materie primă în industria chimică.

Prezentînd o serie de avantaje, ca: posibilitatea unei combustii foarte apropiate de cea teoretică — cu efecte pirometrice puternice — o flacără mlădioasă care poate fi orientată după necesitate asupra materialului supus încălzirii, reglare uşoară şi precisă a debitelor şi a intensităţilor calorice, pornire şi oprire imediată a focului, gazele combustibile sînt destinate să fie utilizate pe scară din ce în ce mai mare ca sursă termoenergetică, atît în uzine cît şi în sectorul casnic.

Comparînd gazul de cocserie (puterea calorifică superioară = 4 700 kcal/m³N) cu combustibilii solizi, cu combustibilii lichizi din ţiţei şi cu energia electrică, se obţin următorii echivalenţi:

a) 1 kWh energie electrică poate fi înlocuită cu 0,36 m³N gaz la topirea aluminiului, cu 0,52 m³N la fabricarea oţelului, cu 0,22 m³N la cositorirea sîrmelor, cu 0,35 m³N la pregătirea industrială a alimentelor şi cu 0,40—0,44 m³N la prepararea casnică a alimentelor;

b) 1 l păcură poate fi înlocuit cu 1,83 m³N gaz la arderea cărămizilor, cu 1,41 m³N la forjarea continuă, cu 0,83 m³N la coacerea pîinii etc.;

c) 1 kg cărbune (puterea calorifică inferioară = 6 500 kcal/kg) poate fi înlocuit cu 0,49 m³N gaz la prelucrarea fierului la roşu (sîrme), cu 0,54 m³N la zincuire, cu 0,98 — 1,1 m³N la coacerea pîinii etc.

Transformarea parţială a cărbunilor în gaz, prin degazare pirogenetică, constituie un proces de chimizare a cărbunilor şi procură industriei chimice materii prime preţioase: gudron, benzen şi omologi, sulf, amoniac etc.

Gazificarea cărbunilor, adică transformarea integrală a cărbunilor în gaz pe cale termochimică, cu ajutorul oxigenului legat sau liber, constituie, de asemenea, un procedeu de valorificare a cărbunilor, prin transformarea lor în gaze preţioase, chiar cînd sînt obţinute din cărbuni de calitate inferioară; în acest mod se pun în valoare şi zăcămintele care altfel nu pot fi exploatate, cum şi deşeurile combustibile.

După modul de obţinere, gazele combustibile pot fi clasificate în gaze naturale şi în gaze artificiale. Tabela 1 conţine o astfel de clasificare.

Gazele cu putere calorifică mare pot fi transportate la distanţe mari, în condiţii avantajoase din punct de vedere economic. Gazul natural este cel mai potrivit pentru transportul la distanţe mari; dintre gazele artificiale, cel mai potrivit este, în special, cel de cocserie.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 1. Clasificarea gazelor combustibile

Sursa de obţinere	Metode de obţinere	Grupa	Denumirea gazului	Puterea calorifică inferioară a gazului uscat, în kcal/m³N
		I. *Gaze naturale*		
Zăcăminte de gaz subteran	Se degajă din strate terestre, prin sonde	Gaz natural	Gaz natural, din zăcăminte de gaz propriu-zise Gaz natural, din zăcăminte de ţiţei	7 000 — 9 000 8 000 — 15 000
		II. *Gaze artificiale*		
Gaz din combustibil solid	Din descompunerea pirogenetică a combustibilului	Gazul care se obţine la semicocsificare Gazul care se obţine la cocsificare	Gaz de semicocs: din lignit, turbă, şisturi etc. Gaz de cocs: din huilă, turbă, cum şi din alţi combustibili	2 000 — 8 000 3 500 — 4 500
	Din gazificarea combustibilului	Gaze cu putere calorifică mică (gaze sărace)	Gaz de furnal Gaz de gazificare subterană a cărbunilor Gaz de generator, din diferiţi combustibili	800 — 960 600 — 900 1100 — 1·600
		Gaze cu puterea calorifică medie	Gaz de apă din cocs şi antracit	2 000 — 2 500
		Gaze cu putere calorifică mare	Gazul obţinut din cărbune, prin insuflarea de abur împreună cu oxigen	2 750 — 4 000
Gaz din combustibil lichid	Din descompunerea produselor de ţiţei (prin cracare), la temperatură înaltă	Gaz de cracare	Gaz de cracare	10 000 — 15 000
Gaz din materii necombustibile	Din descompunerea carbidului cu apă	Gaz de carbid	Acetilenă	13 600

Scanned with OKEN Scanner

Gazele naturale sînt mai puţin toxice; gazele artificiale de cărbuni, dimpotrivă, prezintă o toxicitate mare, datorită în special oxidului de carbon pe care-l conţin.

GAZE NATURALE

CLASIFICAREA GAZELOR NATURALE

Unele izvoare de gaze naturale sînt constituite numai din metan curat, iar altele, aproape numai din bioxid de carbon sau din azot. În cea mai mare parte, însă, gazele naturale sînt constituite dintr-un amestec de hidrocarburi gazoase, în care predomină metanul; celelalte hidrocarburi sînt, mai ales, hidrocarburi superioare din seria metanului, ca: etan, propan etc. (pînă la heptan), uneori şi mici cantităţi de hidrocarburi etilenice. După proporţia de hidrocarburi superioare, se deosebesc două tipuri principale de gaze naturale:

a) *gaze uscate*, care conţin vapori şi hidrocarburi superioare numai într-o astfel de proporţie, încît ele nu condensează la temperatura şi la presiunea obişnuită; sînt în general gaze de zăcămînt propriu;

b) *gaze umede*, care conţin hidrocarburi superioare, condensabile, într-o astfel de proporţie, încît acestea pot fi separate cu uşurinţă prin comprimare, răcire, dizolvare, absorbţie sau adsorbţie; sînt în general gazele asociate ţiţeiului.

Pentru exemplificare, se dă compoziţia a doua gaze naturale, unul uscat şi celălalt umed:

	Gazul natural uscat, în % vol.	Gazul natural umed, în % vol.
Metan	84,7	36,8
Etan	9,4	32,8
Propan	3,0	21,1
Butan	1,3	5,8
Pentan, hexan şi heptan	—	3,5
Azot	1,6	0,0

În Republica Populară Romînă, gazele naturale din zăcăminte sînt fie gaze de zăcămînt propriu, cum este gazul metan din Transilvania, fie gaze asociate cu ţiţeiul, cum sînt gazele din regiunile petrolifere.

Gazul metan din Transilvania este aproape metan curat (99—99,8% CH_4) şi aparţine, astfel, categoriei gazelor uscate.

Atît gazele asociate cu ţiţeiul, cît şi cele de zăcămînt propriu din regiunile petrolifere ale ţării noastre, au compoziţii foarte diferite. Gazele din meoţian conţin pînă la 86% metan, restul fiind constituit din hidrocarburi superioare, pe cînd cele din dacian conţin abia pînă la 35% metan, restul fiind

hidrocarburi superioare, între care predomină etanul. În general, în ţara noastră compoziţia gazelor naturale asociate cu ţiţeiul este următoarea:

Metan (CH_4)	80,0—85,5%
Etan (C_2H_6)	8,5— 7,7%
Propan (C_3H_8)	5,5— 3,6%
Izobutan şi butan normal (C_4H_{10})	2,8— 1,8%
Pentan, hexan, heptan	1,5 — 1,1%
Bioxid de carbon (CO_2)	1,7— 0,3%

Gazele asociate cu ţiţeiul, din ţara noastră, pot fi încadrate, astfel, între gazele uscate şi cele umede.

Din aceste gaze se separă, în staţiile de dezbenzinare, prin metoda adsorbţiei cu cărbune activ, hidrocarburi lichide (gazolina) cu greutate specifică de 0,650—0,690 g/cm³. Din 1 000 m³ gaze se obţin, în medie, 100 kg gazolină. Gazele umede, avînd o putere calorifică superioară de 12 000 — 13 000 kcal/m³N, pierd prin desgazolinare 4—8% din volumul lor, iar puterea calorifică superioară scade la 10 000—11 000 kcal/m³N.

La gazele asociate cu ţiţeiul, din ţara noastră, proporţia dintre gaz şi ţiţei este foarte variabilă (pînă la 500 m³ la 1 t ţiţei). Această proporţie variază cu felul zăcămîntului şi cu timpul de exploatare a sondelor. La începutul erupţiei, proporţia de gaze este maximă; cu timpul, ea scade pînă la zero.

CARACTERISTICILE FIZICE, CHIMICE ŞI TERMODINAMICE ALE GAZULUI METAN

a) Caracteristicile fizico-chimice

Gazul metan este inodor şi incolor. Din motive de securitate, la distribuire (mai ales pentru consumul casnic), gazul metan se odorizează cu mercaptani.

Cu apa, metanul dă, în anumite condiţii de presiune şi de temperatură, hidraţi cristalini ($CH_4 \cdot 7H_2O$), care au tensiunea de vapori inferioară tensiunii apei pentru aceeaşi temperatură astfel încît formarea lor începe chiar în cazul cînd gazul are umiditatea relativă sub cea de saturaţie.

Formarea hidraţilor este favorizată, mai ales, la locurile de strangulare a conductelor (ventile, ajutaje, blende), unde intervin răciri prin detentă; în acest caz, transportul gazului poate fi împiedicat prin cristalele de hidrat care obstruează conductele.

Depunerea hidraţilor pe diafragmele contorilor diferenţiali provoacă erori la măsurarea debitului de gaz.

Spre a evita formarea hidraţilor sau a gheţii, la sonde sau la casele de reglare, gazul metan trebuie să fie adeseori încălzit, pentru ca temperatura să se menţină deasupra limitei indicate de presiune în diagrama din fig. 1 pentru faza metan-apă.

Căldura necesară de încălzire în instalaţiile respective se calculează ţinînd seamă de căderea de temperatură care se produce prin detentă şi de

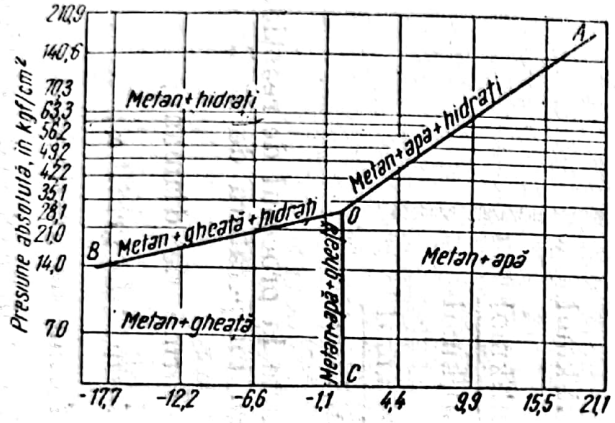


Fig. 1. Diagrama fazelor sistemului metan-apă.

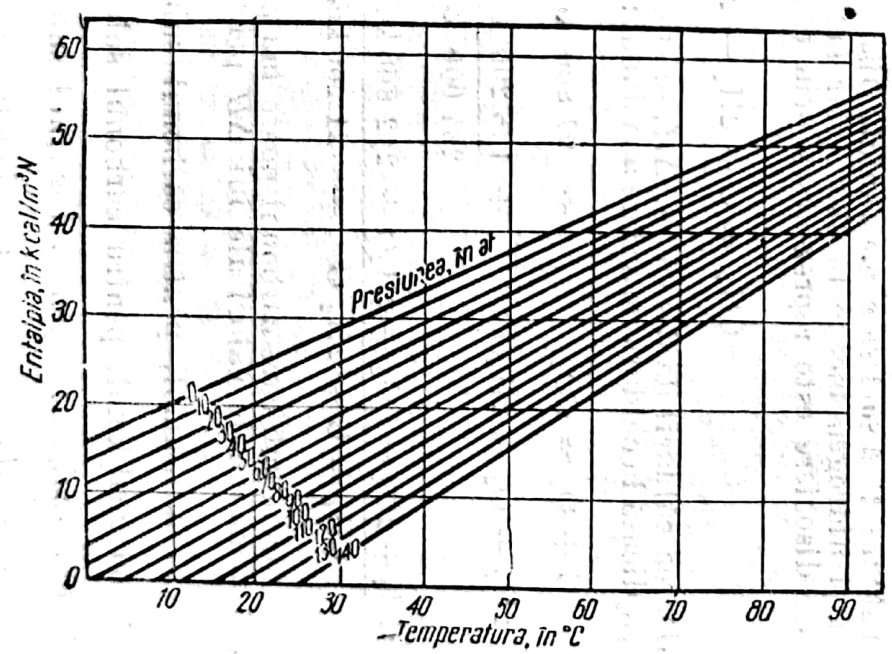


Fig. 2. Căderea de temperatură prin detenta gazului metan.

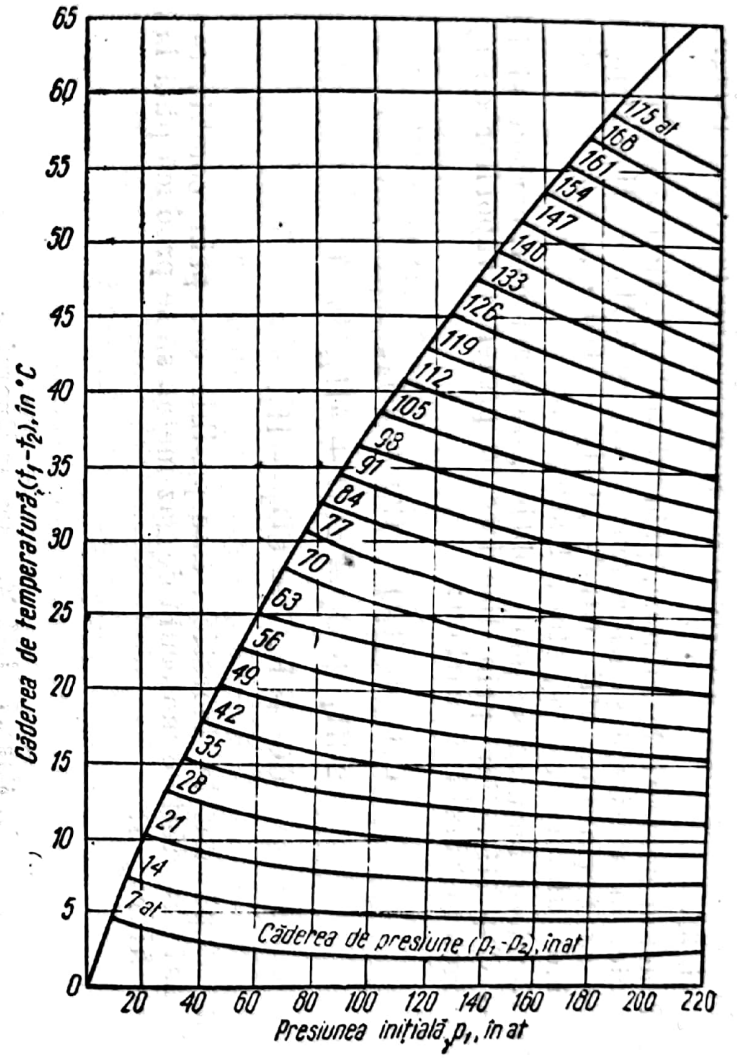


Fig. 3. Entalpia gazului metan pentru diferite temperaturi și presiuni.

Scanned with OKEN Scanner

diferenţa de entalpie pentru temperaturile şi presiunile de lucru (diagramele din fig. 2 şi 3).

Gazul metan poate fi descompus, prin încălzire indirectă cu flacără sau cu arc electric, în acetilenă şi hidrogen: $2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$. Prin disociere termică se obţin radicalii: $CH_3 \cdot$, $CH_2 \cdot$, $CH \cdot$, care se polimerizează formînd uleiuri uşoare, etan, benzen etc.

Prin disociere termică se poate obţine, de asemenea, carbon şi hidrogen: $CH_4 = C + 2H_2$, iar prin disociere în prezenţa vaporilor de apă se obţine hidrogen şi bioxid de carbon:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2,$$

$$2CH_4 + O_2 = 2CO + 4H_2,$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$

astfel încît, după datele teoretice, este posibil ca, prin combinarea reacţiilor de mai sus, dintr-o moleculă de gaz metan să se producă pînă la 3—4 molecule de hidrogen.

b) Caracteristicile termodinamice

α) **Căldura de disociere a metanului.** Disocierea termică a gazului metan în carbon şi hidrogen începe la 480°C, iar la 1 000°C este aproape completă. Reacţia de disociere este reprezentată prin ecuaţia chimică:

$$CH_4 = C + 2H_2 - \Delta H.$$

Valoarea căldurii de disociere, ΔH, se stabileşte prin calcul, după legea lui Hess, aplicată la căldura de ardere a metanului şi a elementelor componente:

$$C + O_2 = CO_2 \quad + \quad 97\,800 \text{ kcal/kmol}$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \quad + \quad 136\,200 \text{ kcal/kmol}$$

$$234\,000 \text{ kcal/kmol}$$

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + 212\,800 \text{ kcal/kmol}$$

$$CH_4 = C + 2H_2O - 21\,200 \text{ kcal/kmol}.$$

După forma sub care carbonul poate lua parte la procesul de reacţie, se calculează următoarele valori ale lui ΔH pentru temperatura de 25°C:

$\Delta H = 18\,220$ kcal/kmol, pentru carbonul sub formă de diamant;

$\Delta H = 17\,860$ kcal/kmol, pentru carbonul sub formă de grafit α;

$\Delta H = 18\,110$ kcal/kmol, pentru carbonul sub formă de grafit β;

$\Delta H = 21\,460$ kcal/kmol, pentru carbonul sub formă de carbon de acetilenă;

$\Delta H = 20\,860$ kcal/kmol, pentru carbonul sub formă de carbon de cocs;

$\Delta H = 17\,500 - 23\,500$ kcal/kmol, pentru carbonul sub formă de carbon amorf.

Variaţia căldurii de disociere a metanului cu temperatura (fig.4) se calculează, conform legii lui Kirchhoff, cu ajutorul ecuaţiei:

$$\frac{\Delta H_t - \Delta H_{t_o}}{t - t_o} = \sum nc_{p_o} M - \sum nc_{p_t} M, \qquad (1)$$

în care: $\Delta H_t - \Delta H_{t_o}$ este variaţia căldurii de disociere;

$t - t_o$ — diferenţa de temperatură dintre starea iniţială şi cea finală;

$\Sigma nc_{p_o} M$ — capacitatea calorică a substanţelor iniţiale (n — numărul de moli; c_{p_o} — căldura specifică la presiune constantă; M — greutatea moleculară);

$\Sigma nc_{p_t} M$ — capacitatea calorică a produselor de reacţie.

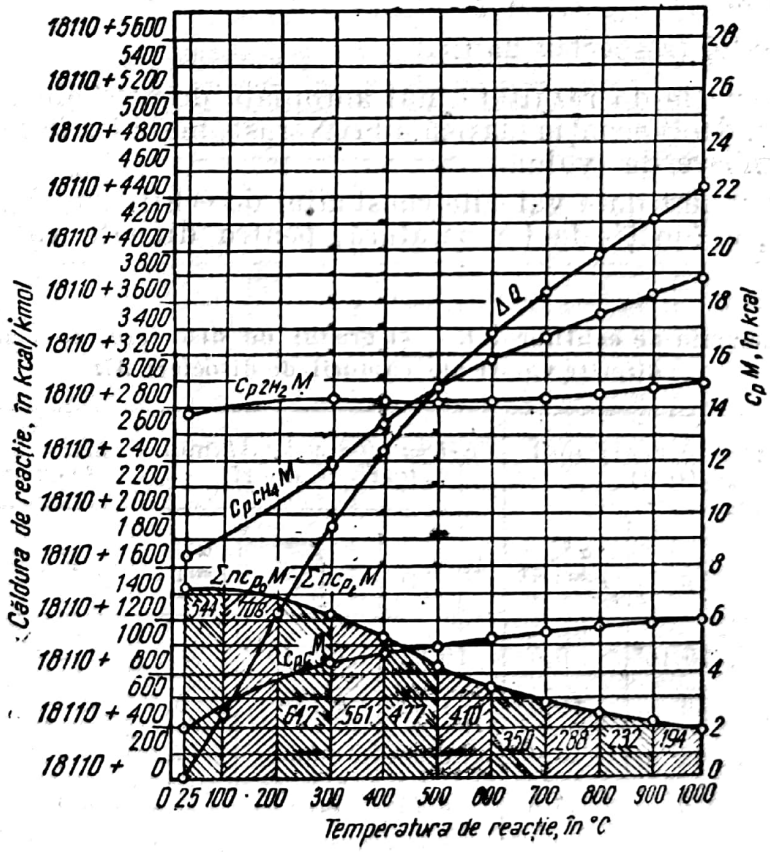


Fig. 4. Graficul variaţiei căldurii de disociere a metanului cu temperatura.

β) **Constanta de echilibru şi gradul de disociere a metanului.** Reacţia de disociere a metanului fiind un proces endotermic, creşterea temperaturii favorizează producerea disocierii (Le Châtelier).

Aplicînd ecuaţia lui Ulich, se calculează constanta de echilibru chimic pentru gazul metan, la diferite temperaturi:

$$\lg K_p = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{4{,}573\,T} + \frac{1}{4{,}573}\left[\Sigma S^\circ_{298} + \Sigma n c_{pm}\, M\ (0{,}0007\,T - 0{,}20)\right], \quad (2)$$

în care: ΔH°_{298} este căldura de disociere la 25°C;
T — temperatura de disociere;
ΣS°_{298} — suma entropiilor componenţilor reacţiei, în care entropia elementelor care se formează are semnul pozitiv, iar a celor care dispar are semnul negativ;
$\Sigma n c_{pm}\, M$ — suma capacităţilor calorice pentru temperatura T de disociere.

De exemplu, în cazul reacţiei:

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2 - 18\,110 \text{ kcal/kmol}$$

rezultă

$$\lg K_p = \frac{18\,110}{1\,363{,}4} - \frac{1}{4{,}573}\left[20{,}4 + 7{,}22\ (0{,}0007T - 0{,}20)\right] = 8{,}810,$$

pentru $T = 298$°K (respectiv 25°C).

Această ecuaţie dă rezultate mai apropiate de cele obţinute prin determinări practice, decît ecuaţia clasică a lui Nernst, mai ales la reacţiile de echilibru cu schimbare de volum.

În tabela 2 sînt date valorile constantei de echilibru, K_p, şi ale gradului de disociere, α, în funcţie de temperatură, pentru diferite valori ale căldurii

Tabela 2. Constanta de echilibru, K_p, şi gradul de disociere, α, a metanului, pentru diferite valori ale căldurii de disociere ΔH

Temperatura, în °C	ΔH = 18 110 kcal/kmol (grafit β)			ΔH = 20 869 kcal/kmol (carbon amorf)			ΔH = 21 460 kcal/kmol (carbon de acetilenă)		
	$\lg K_p$	K_p	α% p=1 at	$\lg K_p$	K_p	α% p=1 at	$\lg K_p$	K_p	α% p=1 at
25	8,810	$6{,}470.10^8$	0,0	10,828	$6{,}730.10^{10}$	0,0	11,268	$1{,}850.10^{11}$	0,0
400	1,035	10,840	15,0	1,928	84,720	5,4	2,202	159,300	3,5
500	0,202	1,593	36,0	0,980	9,550	17,3	1,288	19,410	12,7
600	—0,445	0,359	64,2	0,240	1,748	35,0	0,596	3,945	24,4
700	—0,960	0,117	82,6	—0,341	0,456	59,4	0,057	1,142	42,4
800	—1,380	0,042	92,4	—0,819	0,153	78,7	—0,369	0,428	60,8
900	—1,728	0,019	96,4	—0,215	0,061	89,7	—0,718	0,194	75,0
1 000	—2,017	0,0096	98,0	—1,544	0,029	92,8	—0,989	0,108	84,0

Scanned with OKEN Scanner

de disociere a metanului ΔH, admiţînd valorile calculate, după cum carbonul din reacţie se consideră sub formă de grafit β, de carbon amorf mediu sau de carbon de acetilenă.

Plecînd de la ecuaţia de echilibru pentru disocierea gazului metan, $K_p = \frac{p_{CH_4}}{(p_{H_2})^2}$ [1]), se ajunge la relaţia dintre constanta de echilibru a metanului şi gradul de disociere, α:

$$K_p = \frac{1 - \alpha^2}{4\alpha^2 p},$$

sau

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + 4pK_p}}$$

în care, p este presiunea amestecului ($p = p_{CH_4} + p_{H_2}$).

Reacţia de disociere a metanului producîndu-se cu mărire de volum, prin scăderea presiunii — în concordanţă cu principiul lui Le Châtelier — va creşte gradul de disociere, şi invers.

În tabela 3 este dată constanta de echilibru a metanului, gradul de disociere şi conţinutul în metan, pentru diferite presiuni.

Tabela 3. Constanta de echilibru a metanului, gradul de disociere şi conţinutul în metan, în funcţie de presiune

Temperatura, în °C	K_p	α% p=1 at	Conţinutul în metan, în %, în amestecul de echilibru							
			0,001 at	0,01 at	0,1 at	0,5 at	1 at	10 at	100 at	1 000 at
25	$3{,}012 \cdot 10^8$	0,00	100	100	100	100	100	100	100	100
400	18,090	12,2	1,7	13,5	48,4	71,9	78,3	92,8	97,7	99,1
500	2,990	27,8	0,3	2,8	19,4	45,1	56,5	83,3	94,4	98,2
600	0,744	50,1	0,1	0,8	6,5	22,4	33,2	69,5	89,1	94,6
700	0,247	70,9	0,0	0,3	2,4	10,0	17,0	53,5	81,8	93,8
800	0,101	84,3	—	0,1	1,0	4,6	8,5	38,4	73,1	90,5
900	0,048	91,6	—	0,0	0,5	2,3	4,4	26,4	63,8	86,7
1 000	0,027	95,1	—	—	0,3	1,3	2,5	17,9	54,6	82,4

Constanta de disociere din tabela 3 este dată în concordanţă cu rezultatele experimentale şi se încadrează în limitele stabilite de ecuaţia lui Ulich, pentru căldura de disociere considerată la grafit şi la carbon amorf mediu.

O creştere a gradului de disociere pentru metan se poate obţine şi prin diluarea amestecului cu un gaz inert. Conform legii lui Dalton, scad presiunile parţiale şi echilibrul se deplasează ca şi cum s-ar lucra la presiune joasă.

[1]) Constanta de echilibru este considerată de unii autori drept raportul dintre produsul presiunilor parţiale ale substanţelor iniţiale şi produsul presiunilor parţiale ale produselor reacţiei; alţi autori consideră inversul acestei valori drept constantă de echilibru.

Introducînd în relaţia gradului de disociere constantele de echilibru pentru diferite temperaturi, se calculează componenţii procesului de disociere, raportaţi la % şi la 1 m³N metan iniţial; ei sînt daţi în tabela 4.

Tabela 4. Componenţii de disociere ai metanului, pentru $p = 1$ at

Temperatura, în °C	Gradul de disociere, α, în %	Conţinutul amestecului gazos, în %, la starea de echilibru		Componenţii amestecului la echilibru, raportaţi la 1 m³N metan iniţial		
		CH_4	H_2	CH_4, în m³N/m³N	H_2, în m³N/m³N	C, în kg/m³N
25	0,00	100	0,00	1,0	0,0	0,0
400	12,2	78,3	21,7	0,88	0,24	0,065
500	27,8	56,5	43,5	0,72	0,56	0,149
600	50,1	33,2	66,8	0,50	1,00	0,268
700	70,9	17,0	83,0	0,29	1,40	0,379
800	84,3	8,5	91,5	0,16	1,68	0,451
900	91,6	4,4	95,6	0,08	1,84	0,490
1000	95,1	3,5	97,5	0,05	1,90	0,509

Tabela 5. Conţinutul în metan, în %, în amestecul gazos de disociere termică, după rezultatele experimentale de încălzire a metanului, timp de 5 min, în tub de porţelan cu diametrul de 2 cm

Temperatura, în °C	Disociere fără catalizator, în %			Disociere cu catalizator, în %		
				Ni+Al+MgO(K_2CO_3) pe suport de cărbune activ		Cocs
	Presiunea 760 mm col. mercur	Presiunea 30 mm col. mercur	Presiunea 0,1 mm col. mercur	Presiunea 760 mm col. mercur	Presiunea 0,1 mm col. mercur	Presiunea 30 mm col. mercur
25	93,13	93,13	93,13	93,13	13,13	93,13
475	—	—	—	—	42,97	—
575	—	—	—	52,91	—	—
625	—	—	—	40,13	—	—
700	—	—	—	—	15,32	88,43
750	—	—	—	—	0,47	—
800	—	91,08	—	16,18	—	87,20
900	—	90,70	—	5,75	—	81,90
925	—	—	—	0,82	—	—
1 000	88,22	87,63	78,04	—	—	72,60
1 100	75,68	68,36	32,23	—	—	55,51
1 200	35,70	24,52	6,91	—	—	6,11

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 6. Constantele fizico-chimice şi termodinamice ale metanului

Greutatea moleculară	16,03
Volumul molecular la 0°C şi 760 torr, în $m^3N/kmol$	22,36
Greutatea specifică, în kgf/m^3N	0,7168
Densitatea relativă faţă de aer la 0°C şi 760 torr	0,5545
Constanta gazelor R, în $\frac{kgm}{kg \cdot grd}$	52,89
Compresibilitatea $X_0 \cdot 10^6$	— 2,9
Solubilitatea α în condiţii normale de stare, în:	
benzen	0,568
apă	0,05563
Difuziunea, la 0°C şi 760 torr:	
Viteza mijlocie C, în cm/s	60 060
Drumul liber mijlociu, $L \cdot 10^8$	493
Coeficientul de difuziune, $S = C\frac{L}{3}$	0,0987
Viscozitatea:	
absolută η_0, în $g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot 10^7$	1,056
cinematică ν, în $m^2 \cdot s^{-1} \cdot 10^6$	14,49
Călduri specifice, $p = 0$ ata:	
C_p la 0°C,	
în kcal/kg·grd	0,515
în $kcal/m^3N \cdot grd$	0,368
în kcal/kmol·grd	8,24
C_v la 0°C,	
în kcal/kg·grd	0,390
în $kcal/m^3N \cdot grd$	0,279
în kcal/kmol·grd	6,25
$\frac{C_p}{C_v}$	1,32
Entropia standard $S_{298,1}$ în kcal/kmol·grd	44,3
Conductivitatea termică la 0°C, în kcal/m·h·grd	0,0259
Constantele de stare van der Waals:	
$a \cdot 10^5$	357
$b \cdot 10^5$	163

Tabela 6 (continuare)

Constantele critice:	
T_c, în °C	—82,5
P_c, în at	45,8
d_c, în g/cm³	0,162
Puterea calorifică superioară:	
în kcal/kg	13 280
în kcal/m³N	9 520
în kcal/kmol	212 800
Puterea calorifică inferioară	
în kcal/kg	11 930
în kcal/m³N	8 550
în kcal/kmol	191 290
Aerul teoretic pentru ardere, în m³N/m³N	9,52
Temperatura teoretică de ardere:	
cu oxigen, în °C	4 400
cu aer, cons. disoc., în °C	1 960
cu aer, fără cons. disoc., în °C	2 070
Căldura de formare din grafit+H_2, în kcal/mol	+18,11
Energia liberă $A_{298,1}$, în kcal/mol	—12,8
Limita inferioară a temperaturii de aprindere:	
cu aer, în °C	675
cu oxigen, în °C	645
Limita de explozie în amestec carburant în % vol. CH_4 în amestec:	
cu aer	
inferioară	5,3 — 6,2
superioară	11,9 — 15,4
cu oxigen	
inferioară	5
superioară	60
Viteza maximă de aprindere în amestec primar	
cu aer, în cm/s	35
cu oxigen, în cm/s	330
Încărcarea specifică maximă a flăcării	
cu aer, în kcal/cm²·s	0,0680
cu oxigen, în kcal/cm²·s	2,01

Scanned with OKEN Scanner

Practic, nu se atinge gradul de disociere calculat, corespunzător echilibrului, deoarece viteza de disociere a metanului este suficient de redusă sub 1 000°C.

Prin utilizarea de catalizatori potriviţi, care, ca şi temperatura, măresc viteza de disociere, se poate realiza o disociere aproape totală a metanului la temperaturi joase. Această disociere simplă, însă, în carbon şi hidrogen, nu se aplică în industrie, deoarece acţiunea catalizatorilor este anulată repede de carbonul care se depune.

În tabela 5 sînt date rezultate experimentale de disociere a unui curent de gaz metan, pentru o perioadă de încălzire de 5 min, la diferite temperaturi şi presiuni (N. Dănăilă şi Th. Piatkovski). Datele se referă la gazul natural din regiunea petroliferă, cu un conţinut de 93,13% CH_4.

În tabela 6 sînt date constantele fizico-chimice şi termodinamice ale metanului.

CALCULUL CONDUCTELOR DE GAZ METAN

Considerînd că scurgerea gazului prin conducte îngropate în pămînt este izotermă şi notînd cu:

q_0 — debitul de gaz în stare normală, în m³/h;
T_0 — temperatura absolută a gazului în stare normală, în °K;
T — temperatura absolută a gazului în conductă, în °K;
P_0 — presiunea absolută a gazului în stare normală, în kgf/cm²;
P_1 — presiunea absolută a gazului la capătul de plecare al conductei (presiunea iniţială), în kgf/cm²;
P_2 — presiunea absolută a gazului la capătul de sosire al conductei (presiunea finală), în kgf/cm²;
ρ — densitatea gazului în raport cu aerul (greutatea specifică relativă); pentru gazul metan din Transilvania $\rho = 0{,}554$ (aer = 1);
ξ — coeficentul de frecare al gazului; pentru gazul metan:

$$\xi = \frac{0{,}031\ 640}{D^{0{,}1425}};$$

D — diametrul conductei, în cm;
L — lungimea conductei, în km;

se obţine:

$$q_0 = 0{,}01515\ \frac{T_0}{P_0} \cdot \sqrt{\frac{1}{\rho T}} \cdot \sqrt{\frac{1}{\xi}} \cdot \sqrt{\frac{D^5}{L} \cdot (P_1^2 - P_2^2)}. \qquad (3)$$

Considerînd starea normală a gazului metan la 15°C şi la 760 mm col. mercur şi înlocuind pe ρ şi pe ξ cu valorile date mai sus, formula (3) devine:

$$q_{15°C,\ 760\ mm\ col.\ mercur} = 1{,}9 \sqrt{\frac{D^{5{,}1425}}{L} (P_1^2 - P_2^2)}. \qquad (4)$$

Scanned with OKEN Scanner

Formula (4) poate fi scrisă şi sub forma:

$$q_{15°C,\ 760\ mm\ col.\ mercur} = \lambda \sqrt{P_1^2 - P_2^2} \tag{5}$$

în care

$$\lambda = 1{,}9 \sqrt{\frac{D^{5,1425}}{L}} \tag{6}$$

Diagrama din fig. 5 conţine valorile λ pentru diferite diametre şi pentru lungimi de conducte între 1 şi 100 km.

Formulele (4), (5) şi (6) se aplică cu o eroare care nu depăşeşte 0,5%, dacă

$$10 \cdot \frac{L}{D} \geqslant \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Pentru conducte mai scurte şi pentru diferenţe de presiuni anormale, formula (3) nu mai este exactă.

Pentru conductele de distribuţie de joasă presiune (0—500 mm col. apă) se poate scrie:

$$P_1^2 - P_2^2 = (P_1 + P_2)\ (P_1 - P_2) \cong 2Ph$$

şi formula (3) capătă forma simplificată

$$q = \sqrt{\frac{D^5 \cdot h}{l}}, \tag{7}$$

în care: D este diametrul conductei, în cm;
h — pierderea de presiune, în mm col. apă;
l — lungimea conductei, în m.

La conductele de joasă presiune, cu diametru mai mic, se ia un coeficient de corecţie; în acest caz, formula (7) devine:

pentru conductele cu diametrul de 80—150 mm,

$$q = \sqrt{\frac{D^5 h}{1{,}1\ l;}}; \tag{8}$$

pentru conductele cu diametrul de 40—80 mm,

$$q = \sqrt{\frac{D^5 h}{1{,}5\ l}}. \tag{9}$$

MĂSURAREA DEBITULUI DE GAZ

Pentru măsurarea consumului de gaz se foloseşte una dintre metodele:
a) măsurarea directă a volumului, cu ajutorul contoarelor volumetrice, şi
b) măsurarea debitului cu diafragme sau cu ajutaje.

Scanned with OKEN Scanner

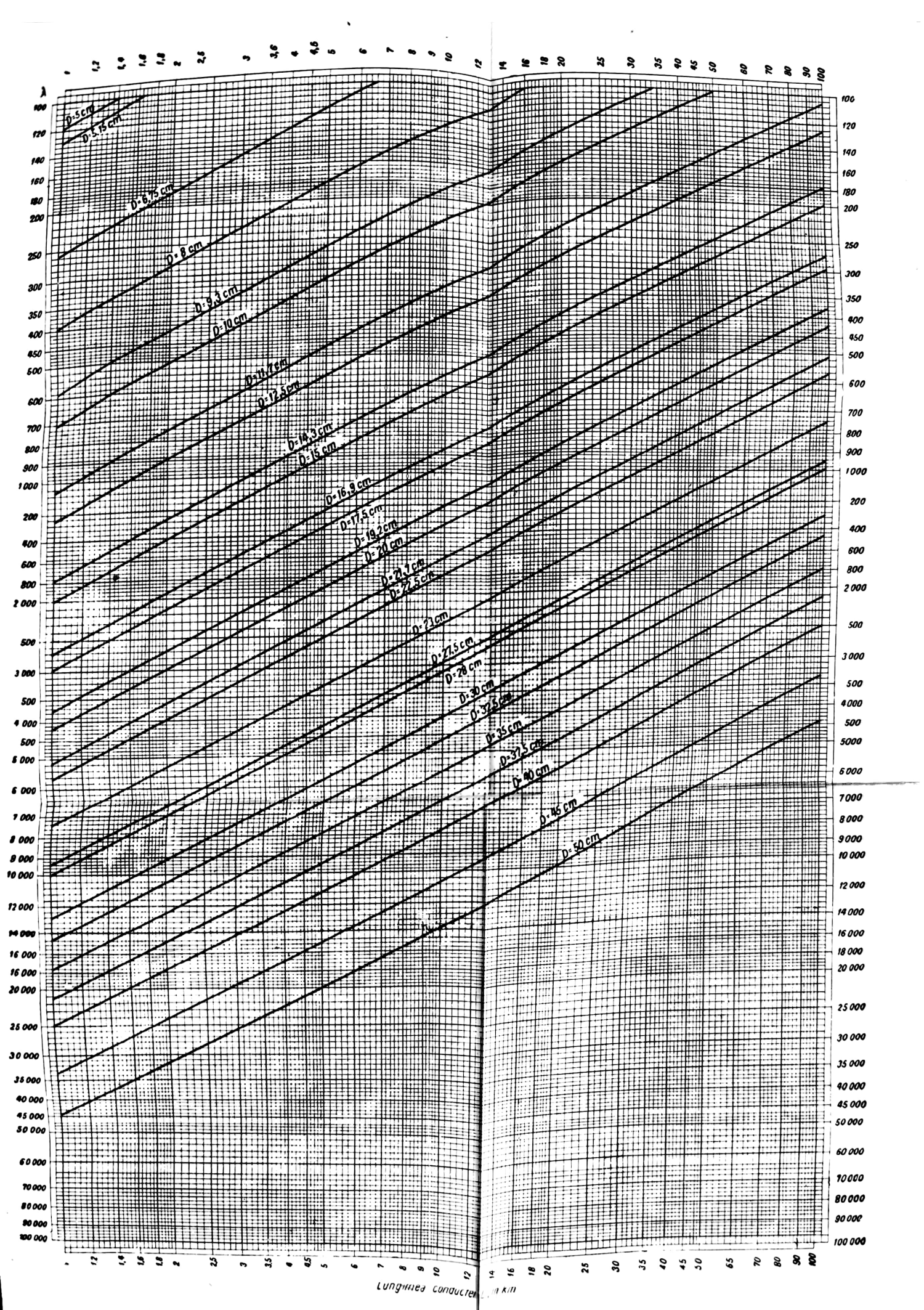


Fig. 5. Diagrama pentru calculul debitului de gaz metan prin conductele de transport de înaltă presiune.

Scanned with OKEN Scanner

a) Măsurarea volumului cu contoare volumetrice

Măsurarea directă a volumului se face cu ajutorul contoarelor volumetrice umede sau al contoarelor volumetrice uscate.

Contorul umed a fost primul sistem folosit pentru măsurarea volumetrică a gazelor. Mărimea acestor contoare variază după debitul de măsurat (tabela 7).

Tabela 7. Debitul şi dimensiunile respective pentru contorul umed

Debitul, în m³/h	Dimensiunile, în mm		Greutatea, în kg	Debitul, în m³/h	Dimensiunile, în mm		Greutatea, în kg
	diametrul	lungimea			diametrul	lungimea	
60	950	1 080	230	600	1 950	2 110	450
80	950	1 190	230	1 000	2 220	2 630	450
100	1 060	1 280	235	1 500	2 620	3 750	675
200	1 385	1 525	275	2 000	2 920	3 850	675
250	1 485	1 580	335	2 500	2 920	4 230	700
300	1 615	1 720	370	3 000	3 220	4 480	700

Contorul uscat are camera de măsură delimitată de o membrană elastică; el poate măsura numai pînă la debitul pentru care este construit, fiind limitat de viteza cu care se mişcă membrana. Există tipuri de contoare pentru joasă presiune: 0—1 000 mm col. apă (tabela 8) şi contoare pentru înaltă presiune: 1—5 ats (tabela 9).

Tabela 8. Debitul şi dimensiunile respective pentru contorul uscat de joasă presiune

Tipul	Debitul, în m³/h		Conţinutul camerei de măsurare, în l	Dimensiunile, în mm			Greutatea, în kg
	nominal	admis		înălţimea *a*	lungimea *b*	grosimea *f*	
H_0	4	7,5	3,5	250	300	175	4,3
H_1	5	8,5	4,2	250	335	175	5,3
H_2	7,5	12	8	280	390	200	5,7
H_3	9	16	12	335	450	226	10
H_4	15	32	28	455	586	285	21
H_5	30	45	60	510	770	355	50
H_6	45	60	90	650	940	410	61
H_7	60	90	120	765	1 005	490	77
H_8	90	120	180	845	1 130	500	125
H_9	120	150	300	975	1 370	570	180

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 9. Debitul şi dimensiunile respective pentru contorul uscat de înaltă presiune

Tipul	Debitul, în m³/h		Conţinutul camerei de măsurare, în l	Dimensiunile, în mm		Greutatea, în kg			
	nominal	admis		înălţimea *b*	diametrul *d*	1 ats	2 ats	3 ats	5 ats
P_2	2,5	6	2,1	350	220	15	18	20	24
P_5	6	12,5	5	440	275	20	25	28	30
P_{10}	12	24	10	450	300	35	40	55	65
P_{20}	24	37	20	550	375	45	55	70	85
P_{28}	30	70	28	760	450	65	70	80	100
P_{60}	60	120	60	980	600	125	155	180	200
P_{120}	120	180	120	1 190	700	185	200	225	265
P_{250}	225	285	250	1 450	900	320	375	400	500
P_{500}	400	450	500	1 855	1 200	530	640	750	875
P_{1000}	700	750	1 000	2 275	1 250	635	800	925	1 080

Contoarele volumetrice de joasă presiune înregistrează numai volumul la starea de trecere a gazului prin el. Pentru gazul metan, ele sînt etalonate la presiunea absolută a gazului, de 760 mm col. mercur.

Contoarele volumetrice de înaltă presiune înregistrează şi presiunea de trecere, astfel încît se poate face corecţia pentru reducerea volumului la presiunea normală, după ecuaţia:

$$V_0 = V\left(\frac{B}{735{,}5} + p_m\right)\frac{735{,}5}{760}, \qquad (10)$$

în care: V_0 este volumul gazului redus la presiunea normală de 760 mm col. mercur;

V — volumul gazului măsurat de contor la starea de trecere p (suprapresiune);

B — presiunea barometrică, în mm col. mercur

p_m — presiunea medie de trecere prin contor, în at.

La măsurările de gaz executate cu contoarele volumetrice nu se ia în consideraţie corecţia de temperatură; astfel se face o eroare de 0,366% pentru fiecare grad Celsius, faţă de temperatura normală de 0°C.

Pentru gazul metan din Transilvania sînt fixate, drept condiţii de calcul, temperatura de 15°C şi presiunea de 760 mm col. mercur. Acestea au fost stabilite ţinînd seamă de starea reală sub care se măsoară gazul metan la locul de consum, cu contoarele volumetrice de casă. Aceste contoare fiind montate în camere de subsol sau în vestibule cu temperatura medie, în timpul iernii, de circa 10°C şi, în timpul verii, de 20°C, gazul este înregistrat în contor la o temperatură apropiată de cea a mediului exterior.

Drept condiţie de presiune a fost stabilită presiunea de 760 mm col. mercur, justificată prin faptul că arzătoarele de casă funcţionează cu supra-

presiunea de circa 20 mm col. mercur (200—300 mm col. apă), dată de regulatoarele de casă sau de reţeaua de distribuţie de joasă presiune, astfel încît această suprapresiune, faţă de presiunea barometrică medie de 740 mm col. mercur, pentru regiunea Transilvaniei, este apropiată de atmosfera fizică (760 mm col. mercur); ea s-a considerat ca presiune de calcul pentru gazul metan.

În celelalte ţări, volumul gazului măsurat se reduce la alte condiţii de stare, după anumite norme.

b) Calcularea volumului din datele de curgere

În sistemul de măsurare cu diafragmă sau cu ajutaj, se determină viteza de curgere a gazului, prin măsurarea presiunii diferenţiale care se produce datorită diafragmei montate în conducta de curgere, şi cu aceasta se calculează debitul.

Diferenţa de presiune, h, este indicată, în mm col. apă, prin intermediul unui sistem în care sînt folosite manometre cu lichid, sau prin contor inelar rotativ. Indicaţiile se înregistrează pe hîrtie şi se obţin curbe care se planimetrează.

Sistemul de măsurare cu diafragmă este cu atît mai exact, cu cît indică o diferenţă mai mare de presiune, adică cu cît, din cauza diafragmei, se pierde în curgere mai multă presiune dinamică.

Diafragma se montează în conducta de curgere între două regulatoare, pentru ca să nu se producă vîrtejuri în curentul gazului, vîrtejuri care duc la indicaţii eronate.

Pentru gazul metan s-au adoptat normele de măsurare a fluidelor în curgere prin ajutaje standardizate şi formula de calcul I.S.A.

La sistemul de măsurare cu ajutaj, instalaţia de măsurare (fig. 6) se montează în casa de reglare a gazului şi este construită din următoarele piese:

1) ajutajul tip I.S.A. (fig. 7), montat în conducte de gaz, cu respectarea normelor de construcţie şi de montare;

2) contorul diferenţial, care înregistrează presiunea diferenţială şi presiunea statică a gazului în curgere;

3) un termometru, montat în conducta de gaz;

4) un barometru, pentru stabilirea presiunii zilnice;

5) conductele de legătură de la ajutaj la aparatul înregistrator.

Ecuaţia de bază pentru măsurarea fluidelor în curgere prin ajutaj sau diafragmă, măsurate la starea de curgere dinaintea ajutajului este:

$$G = \alpha \varepsilon S_0 \sqrt{2g\gamma\,(P_1 - P_2)}, \qquad (11)$$

în care: G este cantitatea de fluid care curge prin ajutaj, în kg/s;

α — coeficientul de curgere;

ε — coeficientul de expansiune;

S_0 — secţiunea mică a ajutajului, în m²;

g — acceleraţia pămîntească = 9,81 m/s²;

γ — greutatea specifică a fluidului la starea dinaintea ajutajului, în kgf/m³;

P_1 — presiunea absolută dinaintea ajutajului, în kgf/m².

P_2 — presiunea absolută după ajutaj, în kgf/m².

Ecuaţia (11) este valabilă atît pentru lichide, cît şi pentru vapori şi gaze.

Pentru gaze, măsurarea se face în volume şi se ţine seamă de legea gazelor: $pV = RT$, considerînd că volumul gazelor se poate exprima, fie în starea de curgere, fie în starea normală (0°C şi 760 mm col. mercur), fie într-o stare arbitrară, aleasă pentru calcul.

Cînd se exprimă volumul gazului în starea de curgere, în m³/s, ecuaţia (11) devine:

$$V = \alpha \varepsilon S_0 \sqrt{\frac{2g}{\gamma}(P_1 - P_2)}. \qquad (12)$$

Pentru calcularea volumului de gaz la starea normală (0°C şi 760 mm col. mercur) se fac, în ecuaţia (12), înlocuirile care rezultă din legea ge-

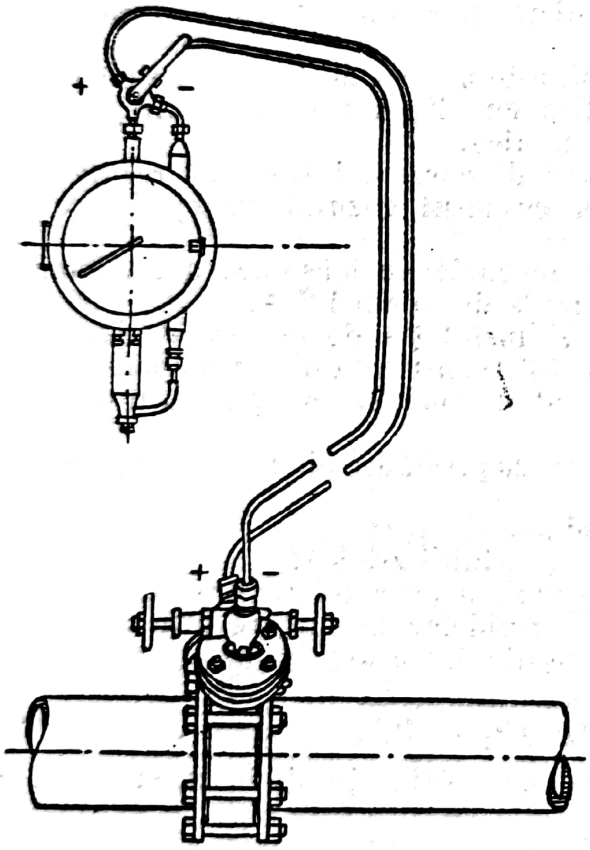


Fig. 6. Schema instalaţiei de măsurare cu ajutaj.

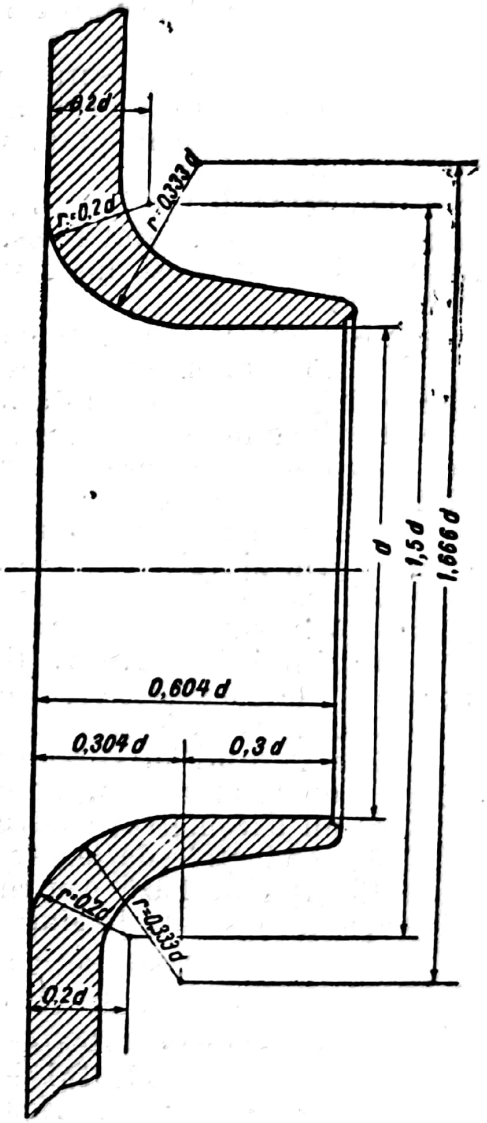


Fig. 7. Ajutaj tip I.S.A.

nerală a gazelor, ţinînd seamă şi de factorul de compresibilitate K:

$$V = \frac{1}{K} V_0 \frac{P_0 T}{P T_0} \quad \text{şi} \quad \gamma = K \gamma_0 \frac{P T_0}{P_0 T}.$$

Prin simplificările respective în ecuaţia (12) se obţine una dintre ecuaţiile:

$$V_0 = \alpha \varepsilon S_0 \frac{T_0}{P_0} \sqrt{2gK \frac{P_0}{T_0 \gamma_0}} \sqrt{\frac{P}{T} h}, \tag{13}$$

$$V_0 = \alpha \varepsilon S_0 \sqrt{2gK} \sqrt{\frac{T_0}{P_0 \gamma_0}} \sqrt{\frac{P}{T} h}. \tag{14}$$

Se fac înlocuirile în ecuaţiile (13) şi (14) pentru a exprima debitul de gaz pe oră, în funcţie de secţiunea mică a ajutajului, iar în ecuaţia (13) se înlocuieşte greutatea specifică cu densitatea faţă de aer, după relaţia:

$$\frac{P_0}{T_0 \gamma_0} = \frac{29{,}267}{\rho},$$

în care: 29,267 este constanta aerului;
ρ — densitatea gazului faţă de aer.

Se obţin următoarele relaţii:

$$V_0 = 0{,}067\,705\,\alpha \varepsilon d_1^2 \frac{T_0}{P_0} \sqrt{\frac{K}{\rho}} \sqrt{\frac{\frac{B}{735{,}5} + p}{273{,}2 + t} \cdot h}, \tag{15}$$

$$V_0 = 1{,}251\,9 \alpha \varepsilon d_1^2 \sqrt{K} \sqrt{\frac{T_0}{P_0 \gamma_0}} \sqrt{\frac{\frac{B}{735{,}5} + p}{273{,}2 + t} \cdot h}, \tag{16}$$

în care: V_0 este volumul fluidului, redus la condiţiile normale, în m^3N/h;
d_1 — diametrul ajutajului sau al diafragmei, în cm;
T_0 — temperatura absolută în starea normală, în °K;
P_0 — presiunea absolută în starea normală, în kgf/m^2;
K — coeficientul de compresibilitate;
ρ — densitatea faţă de aer;
γ_0 — greutatea specifică, redusă la condiţiile normale, în kgf/m^3;
B — presiunea barometrică, în mm col. mercur;
t — temperatura gazului dinaintea ajutajului, în °C;
p — presiunea statică, în kgf/cm^2;
h — presiunea diferenţială, în mm col. apă.

Ecuaţiile (15) şi (16) sînt valabile pentru orice gaz sau abur, pentru debitul orar redus la starea normală (0°C şi 760 mm col. mercur), sau orice altă stare de calcul.

Ecuaţia (15) se foloseşte cînd se cunoaşte densitatea (ρ) a fluidului raportată la aer, iar ecuaţia (16), cînd se cunoaşte greutatea specifică γ_0, în kgf/m^3.

Pentru gazul metan din ţara noastră sînt standardizate, în ce priveşte calculul, condiţiile de stare de 15°C şi 760 mm col. mercur, pentru care $\rho = 0{,}557$, $\gamma_0 = 0{,}682$ kgf/m^3.

Scanned with OKEN Scanner

$T_0 = 288{,}2°K$, $P_0 = 1{,}0332$ at, şi, cu aceste valori, ecuaţiile (15) şi (16) devin:

$$V_0 = 25{,}318200\alpha\varepsilon d_1^2 \sqrt{K} \sqrt{\frac{\frac{B}{735{,}5} + p}{273{,}2 + t} \cdot h}. \qquad (17)$$

α) Determinarea coeficienţilor α, ε şi $\sqrt{K}$.

Coeficientul de curgere α. Valoarea coeficientului de curgere α este în funcţie de secţiunea relativă m (raportul dintre diametrul ajutajului faţă de cel al conductei, $m = d^2/D^2$). Pentru conductele netede, sau pentru conductele cu diametrul mai mare decît 200 mm, valoarea coeficientului de curgere se determină cu cifrele din tabela 10.

Tabela 10. Coeficientul de curgere α pentru conducte cu interiorul neted

m	α	m	α	m	α
0,05	0,986	0,25	1,007	0,45	1,059
0,10	0,989	0,30	1,016	0,50	1,081
0,15	0,993	0,35	1,028	0,55	1,108
0,20	0,999	0,40	1,041	0,60	1,142
				0,65	1,183

Pentru valorile intermediare ale lui m se interpolează coeficientul de curgere sau se foloseşte fig. 8.

Coeficientul de curgere α poate avea două corecţii:

1) corecţia pentru asperitatea conductelor;

2) corecţia pentru curgerea sub limitele numărului lui Reynolds.

1. Factorul de corecţie pentru asperitatea conductei se aplică numai la conductele cu diametrul interior mai mic decît 200 mm şi pentru secţiuni relative $m > 0{,}3$.

Pentru conducte de fontă puţin ruginite în interior, factorul de corecţie se obţine din fig. 9, *a*.

Pentru conducte de oţel se va aplica factorul de corecţie din fig. 9, *b*.

2. Coeficientul α, determinat pentru o valoare a lui m este constant numai pentru anumite limite ale numărului lui Reynolds, stabilite în funcţie de secţiunea relativă a ajutajului, m (tabela 11). Pentru limitele numărului lui Reynolds, pentru $m < 0{,}3$, coeficientul de curgere α este constant şi este stabilit cu aproximaţie de $\pm 0{,}5\%$, iar pentru $0{,}3 < m < 0{,}65$, aproximaţia este de $\pm 1{,}3\%$. Numărul lui Reynolds pentru gaze, în funcţie de diametrul conductei, se determină cu ecuaţia:

$$\mathrm{Re}_D = \frac{V_n}{9\pi D\nu} \qquad (18)$$

Tabela 11. Limita inferioară a numărului lui Reynolds

m	Re_D	Aproximaţia în %	m	Re_D	Aproximaţia, în %
0,05	70 000	± 0,5	0,4	170 000	± 1,3
0,1	73 000	± 0,5	0,5	190 000	± 1,3
0,2	81 000	± 0,5	0,6	200 000	± 1,3
0,3	110 000	± 0,5	0,65	200 000	± 1,3

Scanned with OKEN Scanner

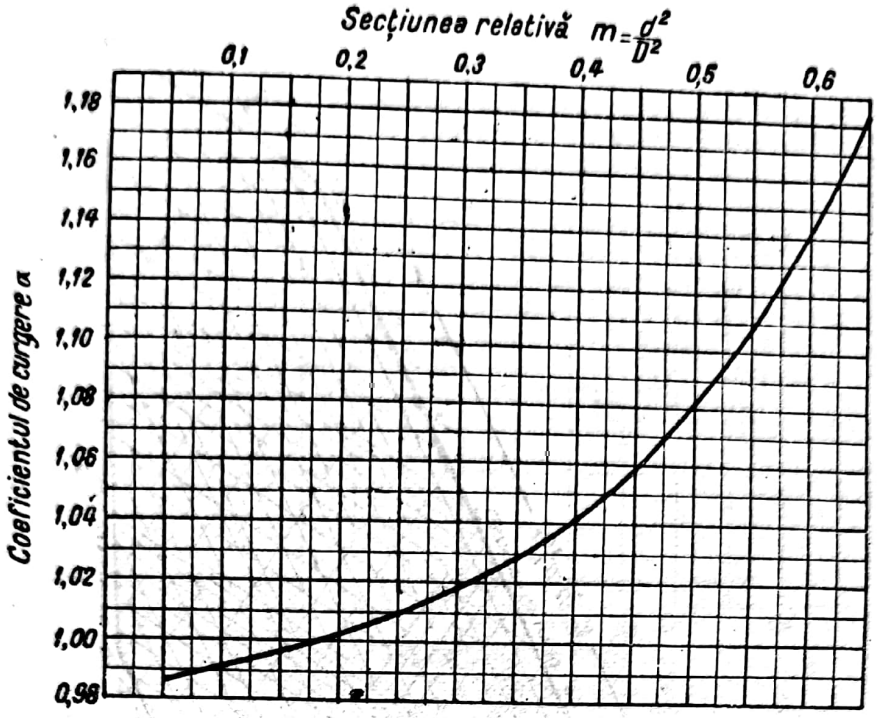


Fig. 8. Coeficientul de curgere α pentru ajutaje tip I.S.A. pentru conducte netede în interior.

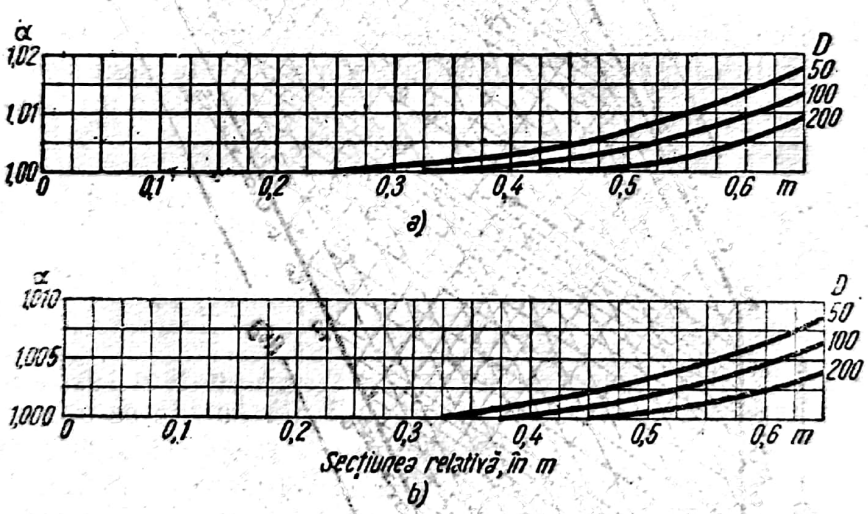


Fig. 9. Factorul de corecție pentru asperitatea conductelor.

în care: V_n este volumul redus la starea de calcul, în m^3/h;
D — diametrul conductei, în cm;
ν — viscozitatea cinematică, în m^2/s; pentru gazul metan, la 15°C, $\nu = 15{,}17 \cdot 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$; în acest caz, formula (18) devine:

$$Re_D = 2\,179 \frac{V_{15°C}}{D}.$$

Numărul lui Reynolds pentru gazul metan, în funcție de volumul redus, la 15°C, și pentru diferiți diametri, se calculează după fig. 10.

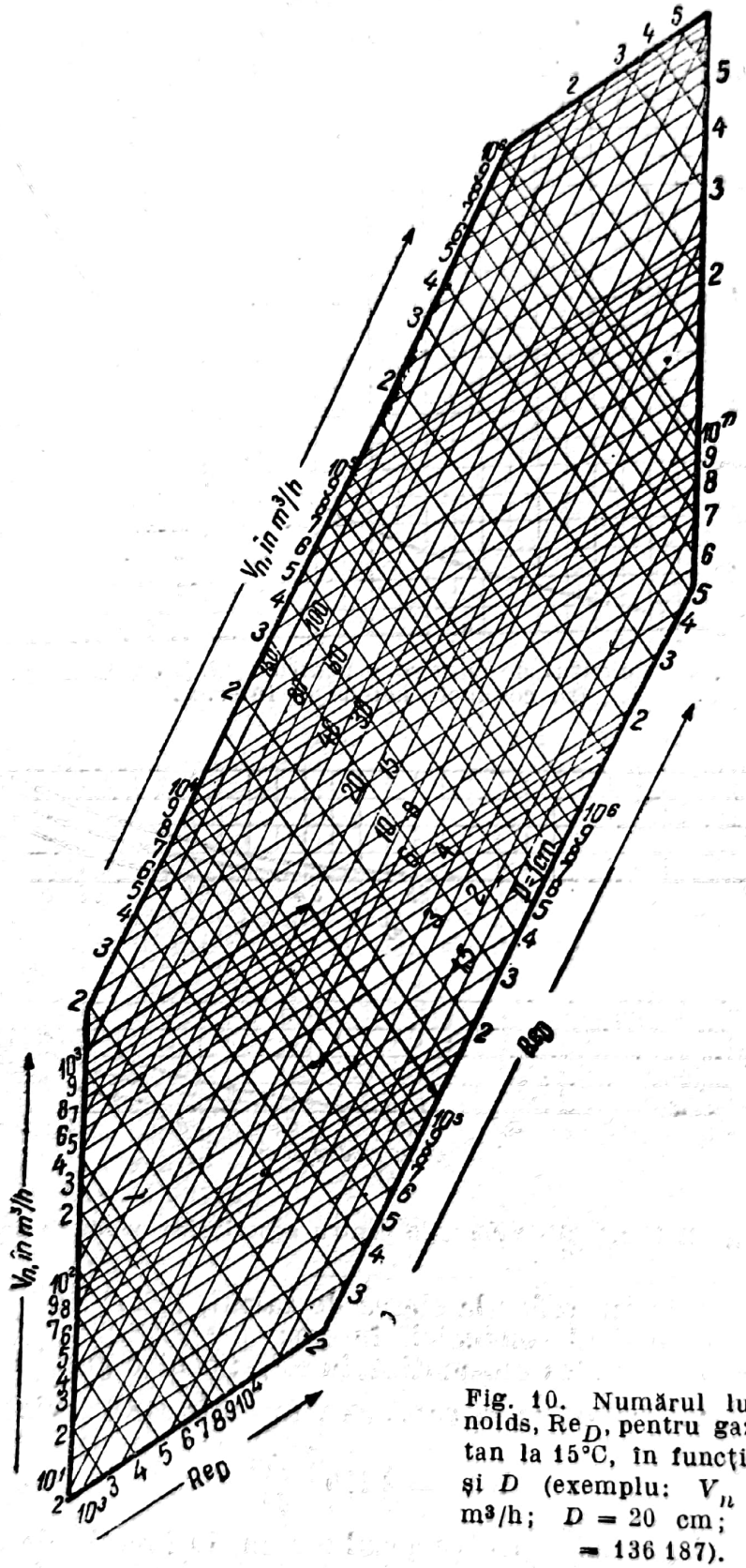


Fig. 10. Numărul lui Reynolds, Re_D, pentru gazul metan la 15°C, în funcţie de V_n şi D (exemplu: V_n = 1250 m³/h; D = 20 cm; Re_D = = 136 187).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru valori ale numărului lui Reynolds sub valorile din diagramă, se va evita măsurarea, deoarece valoarea coeficientului de curgere α scade, iar factorul de corecţie devine $\pm$ 1,5%. În cazul cînd, totuşi, se fac măsurări sub aceste cifre, factorul de corecţie pentru α se va obţine din fig. 11.

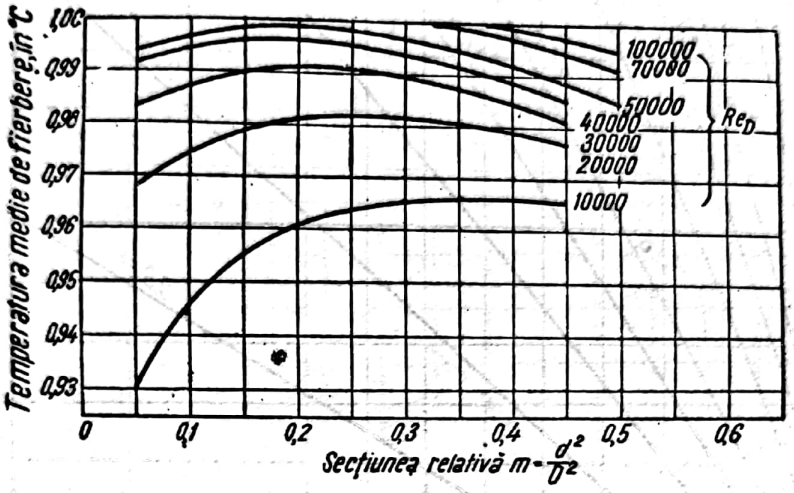


Fig. 11. Factorul de corecţie pentru α, sub limitele de toleranţă ale lui Re_D.

Coeficientul de expansiune ε. Valoarea coeficientului de expansiune, ε, variază cu presiunea absolută a gazului dinaintea ajutajului şi după ajutaj, şi cu valoarea raportului m:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1-m^2}{1-m^2\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{2/k}}} \sqrt{\frac{1}{1-\left(\frac{P_2}{P_1}\right)} \cdot \frac{k}{k-1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{2/k} - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k+1}{k}}\right]} \qquad (19)$$

Pentru gazul metan, $k = 1{,}32$, valoarea coeficientului de expansiune ε se calculează sau se obţine din fig. 12, în funcţie de presiunea diferenţială h, de suprapresiunea statică p şi de raportul m.

Coeficientul de compresibilitate. Valoarea coeficientului $\sqrt{K}$ pentru gazul metan se obţine din fig. 13.

Pînă la 40 ats, valoarea lui K, pentru temperatura de 0°C, este aproximativ proporţională cu presiunea:

$$K = 1 + \frac{p}{735{,}5},$$

unde p este suprapresiunea statică.

Această corecţie, la 7,355 ats, este $K = 1{,}01$; deci, coeficientul de corecţie pentru volum ar fi $\sqrt{K} \cong 1{,}005$, adică mai mic decît 0,5%. Pînă la 7,35 ats nu trebuie să se aplice corecţia de compresibilitate; peste 7,35 ats se face corecţia după graficul de compresibilitate din fig. 13, determinat după date practice.

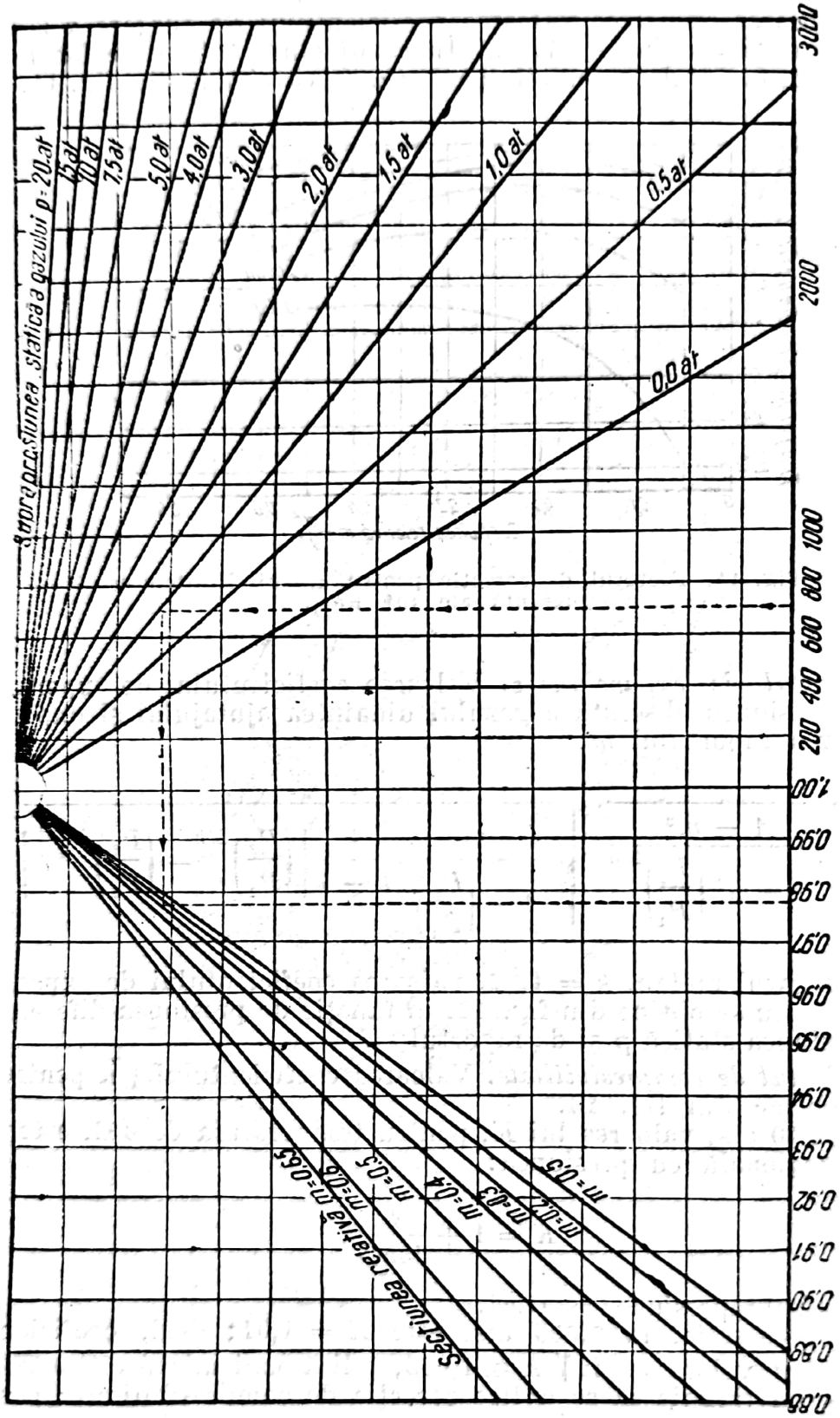


Fig. 12. Coeficientul de expansiune ε pentru gazul metan.
(exemplu: $h = 700$ mm. col. apă; $p = 1{,}0$ at; $m = 0{,}3$; $\varepsilon = 0{,}9772$).

Scanned with OKEN Scanner

β) **Alegerea diametrului ajutajului și a dimensiunilor de înregistrare pentru contor.** Determinarea diametrului ajutajului se face, în primă aproximație, cu ecuația:

$$d = 0{,}82 \sqrt{\frac{V_0}{(1+p)h}}. \qquad (20)$$

Pentru V_0 se ia consumul orar, redus la condițiile normale de calcul, iar h se alege astfel, încît să fie înscris la jumătatea diagramei.

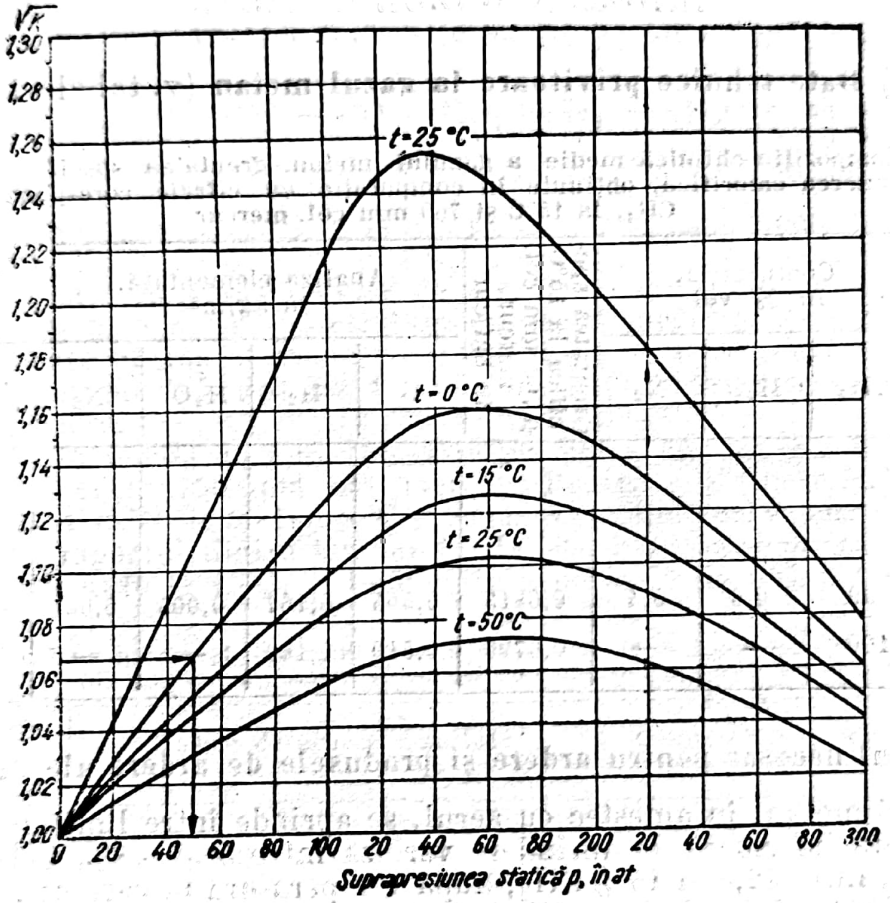


Fig. 13. Coeficientul de compresibilitate $\sqrt{K}$, pentru gazul metan (exemplu: $p = 50$ ats; $t = 0$°C; $\sqrt{K} = 1{,}067$).

Se va evita, pe cît posibil, folosirea ajutajelor cu $d < 20$ mm. Ajutajele vor fi montate în conducte cu diametrul între 50 și 500 mm, iar secțiunea relativă m poate varia între 0,05 și 0,64.

Abaterea profilului de la profilul ideal, la ajutajele cu $m < 0{,}3$, trebuie să fie sub 10%, iar la ajutajele cu $m > 0{,}3$, pînă la 3%. Cu cît diametrul ajutajului este mai mic, cu atît el trebuie să fie prelucrat mai exact. Diametrul ajutajului va fi măsurat cu toleranța de ± 0,001 mm.

Pentru ajutaje cu secțiunea relativă $m > 0{,}3$ se admite, la măsurarea diametrului interior al conductei, toleranța de ± 0,5%, iar pentru $m < 0{,}3$, toleranța de ± 0,2%.

Dimensiunea de înregistrare a controlului este indicată de presiunea diferenţială la consumul minim şi maxim: $h_{min} \geqslant 0{,}25\ h$ şi $h_{max} \leqslant 0{,}90\ h$, h fiind limita superioară de înscriere a presiunii diferenţiale.

Pentru variaţii mari de consum se montează două contoare cu diferite limite de înregistrare pentru presiunea diferenţială, de exemplu: un contor de 0—500 mm col. apă şi unul de 0—2500 mm col. apă, pe acelaşi ajutaj.

Contorul se alege astfel, încît la consum normal, atît presiunea diferenţială h, cît şi cea statică p, să se înregistreze la mijlocul diagramei.

ARDEREA GAZULUI METAN

a) Date tehnice privitoare la gazul metan (v. tabela 12).

Tabela 12. Compoziţia chimică medie a gazului metan, greutatea specifică, analiza elementară şi puterea calorifică, obţinute în comparaţie cu cifrele corespunzătoare pentru CH_4, la 15°C şi 760 mm col. mercur

Felul gazului	Compoziţia, în % vol			Greutatea specifică la 15°C şi 760 mm col. mercur, în kgf/cm	Analiza elementară, în kg/m³				Puterea calorifică calculată, în kcal/m³ N	
	CH_4	H_2O	N_2		C	H_2	H_2O	N_2	superioară	inferioară
Gazul metan din Transilvania	99	0,6	0,4	0,6813	0,505	0,167	0,005	0,004	8 995	8 030
CH_4	100	—	—	0,6795	0,510	0,169	—	—	9 086	8 112

b) Aerul necesar pentru ardere şi produsele de ardere ale metanului

Gazul metan, în amestec cu aerul, se aprinde între limitele de 5 şi 15% CH_4. Limita inferioară de aprindere variază între 5 şi 6,8% CH_4, iar limita superioară, între 12,6 şi 15% CH_4, după temperatura la care se găseşte amestecul combustibil, aprinderea fiind deplasată către cifrele extreme de limită (5 şi 15% CH_4), cînd amestecul are temperaturi înalte.

În amestec cu oxigenul, domeniul de aprindere este mai larg, şi anume între 5 şi 60% CH_4.

În afara limitelor de mai sus, metanul nu se aprinde, deoarece căldura care se dezvoltă pe unitatea de volum nu poate întreţine lanţul continuu al reacţiilor în păturile vecine de amestec şi temperatura scade sub temperatura de aprindere, care trebuie să fie menţinută pentru metan, la presiunea de 1 at, peste 735°C. Prin creşterea presiunii, temperatura de aprindere poate scădea pînă la 653°C. (Pentru arderea metanului, v. cap. I, „Combustia").

Pentru arderea cu flacără scurtă, gazul metan poate primi, de la început, 3/5 din cantitatea teoretică de aer, sub formă de aer primar, fără pericolul ca amestecul să se aprindă în arzător, şi numai restul, pînă la arderea completă, se introduce în focar ca aer secundar.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd metanul arde cu suficientă cantitate de aer ($\varphi > 1$), reacţia are loc pînă la combustia completă:

$$CH_4 + 2(O_2 + 3{,}76N_2) = CO_2 + 2H_2O + 7{,}56N_2 + 191{,}410 \text{ kcal.} \quad (21)$$

Cînd intervine un exces de metan ($\varphi < 1$), produsele rezultate din ardere) reacţionează mai departe cu metanul:

$$CO_2 + CH_4 = 2CO + 2H_2 - 59{,}100 \text{ kcal},$$

$$H_2O + CH_4 = CO + 3H_2 - 49{,}300 \text{ kcal.} \quad (22)$$

Pentru $\varphi = 0{,}75$, reacţia statică se poate exprima după ecuaţia gazului de apă:

$$2CH_4 + 3(O_2 + 3{,}76N_2) = CO + CO_2 + H_2 + 3H_2O + 11{,}28\ N_2.$$

Pentru $\varphi = 0{,}25$, reacţia se reduce la reacţia de combustie minimă:

$$2CH_4 + (O_2 + 3{,}76N_2) = 2CO + 4H_2 + 3{,}76N_2 + 17{,}000 \text{ kcal.} \quad (23)$$

α) **Arderea completă în exces de aer.** Din analiza elementară a gazului metan se obţin prin calcul datele tehnice pentru arderea teoretică. Întrucît însă nu se poate obţine o ardere completă decît cu exces de aer, dar cu un minim de exces posibil, arderea trebuie urmărită îndeaproape după analiza gazelor de ardere.

Cifrele din tabela 13 sînt calculate pe metru cub de gaz metan considerat la 15°C şi la 760 mm col. mercur. Pentru a obţine cifrele care să corespundă la 1 m³N de metan (0°C şi 760 mm col. mercur) se înmulţesc cifrele din tabelă cu raportul dintre temperaturile absolute, corespunzătoare temperaturilor considerate la 15°C, şi temperatura normală de 0°C (1,055).

Tabela 13. Aerul de ardere şi volumul gazelor de ardere la arderea gazului metan (15°C, 760 mm col. mercur), în raport cu diferite excese de aer

Coeficientul de exces de aer	Aerul de ardere introdus, în m³N/m³ CH_4	Gazele de ardere rezultate, în m³N/m³ CH_4					Compoziţia gazelor de ardere uscate, în %			Volumul gazelor uscate obţinute, în m³N/m³ CH_4
		CO_2	H_2O	N_2	Aer	Total	CO_2	O_2	N_2	
1,0	9,02	0,95	1,87	7,13	—	9,95	11,73	0,00	88,27	8,09
1,1	9,93	0,95	1,87	7,13	0,90	10,85	10,60	2,03	87,37	8,99
1,2	10,83	0,95	1,87	7,13	1,80	11,75	9,65	3,73	86,62	9,90
1,3	11,73	0,95	1,87	7,13	2,72	12,67	8,82	5,25	85,95	10,70
1,4	12,63	0,95	1,87	7,13	3,63	13,58	8,15	6,41	85,44	11,72

β) **Arderea incompletă în deficit de aer.** Prin variaţia potrivită a raportului dintre gazul metan şi aerul de ardere şi prin reglarea temperaturii se pot obţine, în cuptoarele industriale, atmosferele protectoare indicate, necesare în special instalaţiilor pentru tratarea termică a metalelor.

După acţiunea chimică pe care gazele de ardere o au asupra produselor de încălzit, se deosebesc:

1) atmosferă oxidantă, cînd concentraţia în O_2 a gazelor de ardere este mai mare decît 5%, iar cea în $H_2 + CO$, mai mică decît aceasta;

2) atmosferă neutră, cînd concentraţia în O_2 este egală cu cea în CO, iar concentraţia în H_2 este mai mică decît 0,05%;

3) atmosferă reducătoare, cînd $CO + H_2 > 5\%$ şi cînd O_2 nu este prezent.

Raportul dintre CO, H_2, CO_2 şi H_2O în gazele de ardere, la arderea incompletă a unui combustibil, este impus de constanta de echilibru, identică cu cea stabilită pentru gazul de apă:

$$\frac{[H_2O]\cdot[CO]}{[H_2]\cdot[CO_2]} = K_p \qquad (24)$$

Pentru rezolvarea ecuaţiei (24) pentru metan, care are ca necunoscute cei patru componenţi ai arderii incomplete (K_p fiind determinat de ecuaţia gazului de apă), este necesar să se stabilească încă trei relaţii specifice pentru arderea metanului:

$$CH_4' + 9{,}52\varphi\,(0{,}21\,O_2' + 0{,}79\,N_2') = CO'' + H_2O'' + CO_2'' + H_2'' + 0{,}79\cdot 9{,}52\,N_2,$$

în care: CH_4', O_2', N_2' sînt componenţii amestecului înainte de ardere, în m^3N;

CO'', H_2O'', CO_2'', H_2'' — rezultatele arderii, exprimate în m^3N/m^3N amestec iniţial;

φ — coeficientul de exces de aer.

După bilanţul elementar al componenţilor dinainte de ardere şi de după ardere, rezultă pentru metan:

1. *Conţinutul în carbon*:

$$C'' = CO'' + CO_2'' = CH_4'.$$

2. *Conţinutul în hidrogen*:

$$H'' = H_2O'' + H_2'' = 2CH_4'.$$

3. *Conţinutul în oxigen*:

$$O'' = CO_2'' + 0{,}5\,(CO'' + H_2O'') = 9{,}52\varphi\,(0{,}21\,O_2').$$

4. *Volumul gazelor arse*:

$$V = C'' + H'' + O'' = 1 + 2 + 9{,}25\,\varphi\,(0{,}79\,N_2').$$

Valorile lui C'', H'' şi O'' se reduc pe metrul cub normal de gaze de ardere şi se obţine:

$$\frac{C''}{V} = C = CO_2 + CO;$$

$$\frac{H''}{V} = H = H_2O + H_2;$$

$$\frac{O''}{V} = O = CO_2 + 0{,}5\,(CO + H_2O).$$

Cu ajutorul acestor egalități se stabilesc ecuațiile finale pentru calcularea compoziției gazelor de ardere, pentru diferite temperaturi, la arderea metanului în deficit de aer, fără prezență de carbon liber:

$$\frac{[CO + 2(O - C)] \cdot CO}{(CO - C) \cdot [CO + 2(O - C) - H]} = K_p; \qquad (25)$$

$$CO_2 = C - CO; \quad H_2O = CO + 2(O - C); \quad H_2 = H - H_2O.$$

Înlocuind, pe rînd, pe K_p în ecuația (25) cu valorile date în tabela 14, în funcție de temperatură, se determină procentual componenții gazelor de ardere ai metanului în deficit de aer.

Tabela 14. Constanta de echilibru a gazului de apă și compoziția gazelor de ardere a metanului, în funcție de temperatură, pentru diferiți coeficienți de deficit de aer

Temperatura, în °C	Constanta de echilibru a gazului de apă K_p	Compoziția gazelor de ardere, în %							
		$\varphi = 0,9$				$\varphi = 0,8$			
		CO	H_2O	CO_2	H_2	CO	H_2O	CO_2	H_2
400	$8,7 \cdot 10^{-2}$	0,2	16,4	10,0	4,0	0,6	13,8	10,5	8,4
600	0,39	0,6	16,8	9,6	3,6	1,7	14,9	9,4	7,3
800	0,92	1,2	17,4	8,9	3,0	3,1	16,3	8,0	5,9
1 000	1,67	1,7	17,9	8,5	2,5	3,8	17,0	7,3	5,2
1 200	2,51	2,0	18,2	8,2	2,2	4,4	17,6	6,7	4,6
1 400	3,36	2,3	18,5	7,9	1,9	4,8	18,0	6,3	4,2
1 600	4,11	2,4	18,6	7,8	1,8	5,1	18,3	6,0	3,9
1 800	4,87	2,6	18,8	7,6	1,6	5,4	18,6	5,7	3,6
Temperatura în °C	Constanta de echilibru a gazului de apă K_p	Compoziția gazelor de ardere, în %							
		$\varphi = 0,7$				$\varphi = 0,6$			
		CO	H_2O	CO_2	H_2	CO	H_2O	CO_2	H_2
400	$8,7 \cdot 10^{-2}$	1,1	10,7	11,0	13,5	2,5	7,5	10,8	19,1
600	0,39	3,1	12,7	9,0	11,5	5,4	10,4	7,9	16,2
800	0,92	5,3	14,9	6,8	9,3	6,9	11,9	6,4	14,7
1 000	1,67	5,8	15,4	6,3	8,8	7,8	12,8	5,5	13,8
1 200	2,51	6,6	16,2	5,5	8,0	9,1	14,1	4,2	12,5
1 400	3,36	7,2	16,8	4,9	7,4	9,7	14,7	3,6	11,9
1 600	4,11	7,6	17,2	4,5	7,0	10,0	15,0	3,3	11,6
1 800	4,87	7,9	17,5	4,2	6,7	10,3	15,3	3,0	11,3

Scanned with OKEN Scanner

După acţiunea chimică pe care gazele de ardere o au asupra produselor de încălzit, se deosebesc:

1) atmosferă oxidantă, cînd concentraţia în O_2 a gazelor de ardere este mai mare decît 5%, iar cea în $H_2 + CO$, mai mică decît aceasta;

2) atmosferă neutră, cînd concentraţia în O_2 este egală cu cea în CO, iar concentraţia în H_2 este mai mică decît 0,05%;

3) atmosferă reducătoare, cînd $CO + H_2 > 5\%$ şi cînd O_2 nu este prezent.

Raportul dintre CO, H_2, CO_2 şi H_2O în gazele de ardere, la arderea incompletă a unui combustibil, este impus de constanta de echilibru, identică cu cea stabilită pentru gazul de apă:

$$\frac{[H_2O]\cdot[CO]}{[H_2]\cdot[CO_2]} = K_p \qquad (24)$$

Pentru rezolvarea ecuaţiei (24) pentru metan, care are ca necunoscute cei patru componenţi ai arderii incomplete (K_p fiind determinat de ecuaţia gazului de apă), este necesar să se stabilească încă trei relaţii specifice pentru arderea metanului:

$$CH_4' + 9{,}52\varphi\,(0{,}21\,O_2' + 0{,}79\,N_2') = CO'' + H_2O'' + CO_2'' + H_2'' + 0{,}79\cdot 9{,}52\,N_2,$$

în care: CH_4', O_2', N_2' sînt componenţii amestecului înainte de ardere, în m^3N;

CO'', H_2O'', CO_2'', H_2'' — rezultatele arderii, exprimate în m^3N/m^3N amestec iniţial;

φ — coeficientul de exces de aer.

După bilanţul elementar al componenţilor dinainte de ardere şi de după ardere, rezultă pentru metan:

1. *Conţinutul în carbon*:

$$C'' = CO'' + CO_2'' = CH_4'.$$

2. *Conţinutul în hidrogen:*

$$H'' = H_2O'' + H_2'' = 2CH_4'.$$

3. *Conţinutul în oxigen*:

$$O'' = CO_2'' + 0{,}5\,(CO'' + H_2O'') = 9{,}52\varphi\,(0{,}21\,O_2').$$

4. *Volumul gazelor arse*:

$$V = C'' + H'' + O'' = 1 + 2 + 9{,}25\varphi\,(0{,}79\,N_2').$$

Valorile lui C'', H'' şi O'' se reduc pe metrul cub normal de gaze de ardere şi se obţine:

$$\frac{C''}{V} = C = CO_2 + CO;$$

$$\frac{H''}{V} = H = H_2O + H_2;$$

$$\frac{O''}{V} = O = CO_2 + 0{,}5\,(CO + H_2O).$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu ajutorul acestor egalități se stabilesc ecuațiile finale pentru calcularea compoziției gazelor de ardere, pentru diferite temperaturi, la arderea metanului în deficit de aer, fără prezență de carbon liber:

$$\frac{[CO + 2(O - C)] \cdot CO}{(CO - C) \cdot [CO + 2(O - C) - H]} = K_p; \qquad (25)$$

$$CO_2 = C - CO; \quad H_2O = CO + 2(O - C); \quad H_2 = H - H_2O.$$

Înlocuind, pe rînd, pe K_p în ecuația (25) cu valorile date în tabela 14, în funcție de temperatură, se determină procentual componenții gazelor de ardere ai metanului în deficit de aer.

Tabela 14. Constanta de echilibru a gazului de apă și compoziția gazelor de ardere a metanului, în funcție de temperatură, pentru diferiți coeficienți de deficit de aer

Temperatura, în °C	Constanta de echilibru a gazului de apă K_p	Compoziția gazelor de ardere, în %							
		$\varphi = 0,9$				$\varphi = 0,8$			
		CO	H_2O	CO_2	H_2	CO	H_2O	CO_2	H_2
400	$8,7 \cdot 10^{-2}$	0,2	16,4	10,0	4,0	0,6	13,8	10,5	8,4
600	0,39	0,6	16,8	9,6	3,6	1,7	14,9	9,4	7,3
800	0,92	1,2	17,4	8,9	3,0	3,1	16,3	8,0	5,9
1 000	1,67	1,7	17,9	8,5	2,5	3,8	17,0	7,3	5,2
1 200	2,51	2,0	18,2	8,2	2,2	4,4	17,6	6,7	4,6
1 400	3,36	2,3	18,5	7,9	1,9	4,8	18,0	6,3	4,2
1 600	4,11	2,4	18,6	7,8	1,8	5,1	18,3	6,0	3,9
1 800	4,87	2,6	18,8	7,6	1,6	5,4	18,6	5,7	3,6

Temperatura în °C	Constanta de echilibru a gazului de apă K_p	Compoziția gazelor de ardere, în %							
		$\varphi = 0,7$				$\varphi = 0,6$			
		CO	H_2O	CO_2	H_2	CO	H_2O	CO_2	H_2
400	$8,7 \cdot 10^{-2}$	1,1	10,7	11,0	13,5	2,5	7,5	10,8	19,1
600	0,39	3,1	12,7	9,0	11,5	5,4	10,4	7,9	16,2
800	0,92	5,3	14,9	6,8	9,3	6,9	11,9	6,4	14,7
1 000	1,67	5,8	15,4	6,3	8,8	7,8	12,8	5,5	13,8
1 200	2,51	6,6	16,2	5,5	8,0	9,1	14,1	4,2	12,5
1 400	3,36	7,2	16,8	4,9	7,4	9,7	14,7	3,6	11,9
1 600	4,11	7,6	17,2	4,5	7,0	10,0	15,0	3,3	11,6
1 800	4,87	7,9	17,5	4,2	6,7	10,3	15,3	3,0	11,3

Scanned with OKEN Scanner

Cifrele din tabelă sînt valabile pentru starea de echilibru; cînd aceasta însă nu este atinsă, concentraţiile în oxid de carbon şi apă sînt superioare concentraţiei de echilibru arătate, iar cele în boxid de carbon şi hidrogen sînt inferioare.

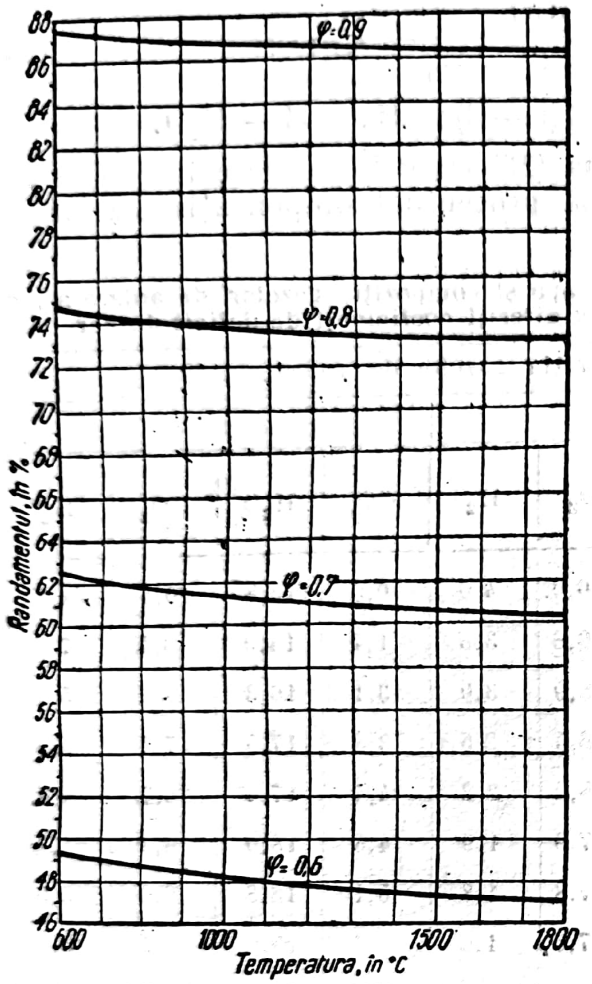


Fig. 14. Randamentul termochimic la arderea metanului cu deficit de aer, în funcţie de temperatură, pentru diferiţi coeficienţi de aer.

Prin scăderea coeficientului de exces de aer sub 0,32 şi la presiunea atmosferică, carbonul apare la temperatura de 660°C. Cînd metanul arde numai cu oxigen, fără azot, starea de echilibru cu carbonul se deplasează la 710°C.

Prin arderea incompletă nu se pune în libertate întreaga energie potenţială a combustibilului. Pentru metan, randamentul termochimic, r, în deficit de aer (fig. 14), scade conform relaţiei:

$$r = 1 - \frac{[(97\,800 - 29\,700)\,CO + 57\,600\,H_2]}{H_i} \times \times (3 + 2 \cdot 3{,}76\,\varphi), \qquad (26)$$

în care: 97 800 reprezintă căldura de ardere a carbonului (amorf) la CO_2, în kcal/kmol;

29 700 — căldura de ardere a carbonului (amorf) la CO, în kcal/kmol;

57 600 — căldura de ardere a hidrogenului la H_2O, în kcal/kmol;

CO, CO_2, H_2, H_2O — conţinutul procentual respectiv din gazele de ardere (v. tabela 14);

φ — coeficientul de exces de aer;

H_i — puterea calorifică inferioară a gazului metan (191 410 kcal/kmol).

Pentru coeficientul de exces de aer de 0,25, randamentul termochimic al metanului scade la 4,66%.

c) Temperatura de ardere a metanului

α) **Temperatura teoretică de ardere.** Temperatura de ardere a metanului, considerînd arderea fără pierderi în exterior (arderea adiabatică) este:

$$t_{teor} = \frac{rH_i + tc_{pm\,CH_4} + 9{,}52\,\varphi t' c_{pm\,aer}}{c_{pm\,CO_2} + 2\,c_{pm\,H_2O} + 9{,}52 \cdot 0{,}79\,\varphi c_{pm\,N_2} + 9{,}52\,(\varphi - 1)\,c_{pm\,aer}} \qquad (27)$$

în care H_i este puterea calorifică inferioară pentru metan (8 562 kcal/m³N);

r — randamentul termochimic de ardere a metanului;

$c_{pm\,CH_4} \ldots c_{pm\,aer}$ — căldurile specifice medii, la presiune constantă, ale componenţilor respectivi, pentru temperatura teoretică;

t este temperatura de preîncălzire a metanului;
t' — temperatura de preîncălzire a aerului;
φ — coeficientul de exces de aer.

Suma căldurilor specifice ale componenţilor formează capacitatea calorică a gazelor de ardere, care este în funcţie de temperatura teoretică de ardere.

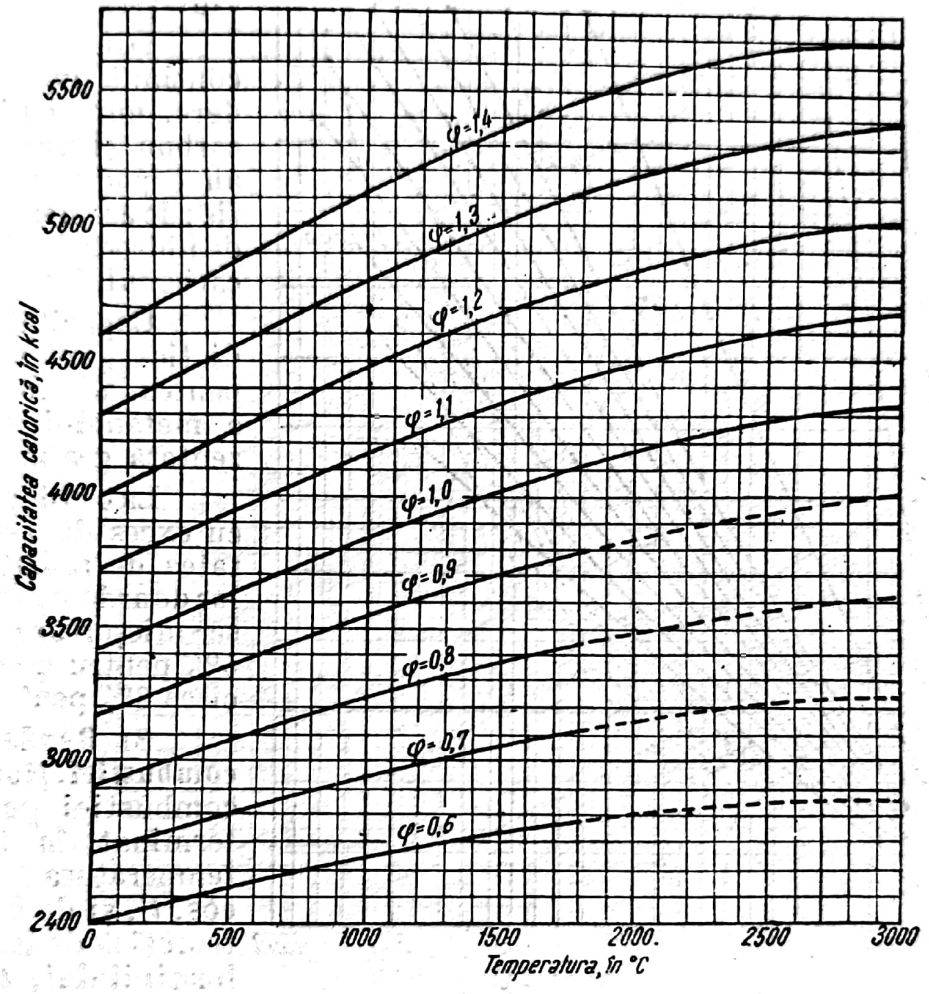


Fig. 15. Capacitatea calorică la presiunea constantă a gazelor de ardere a metanului pentru diferiţi coeficienţi de aer (liniile punctate sînt trasate prin extrapolare).

În fig. 15 este indicată capacitatea calorică, la presiune constantă, a gazelor de ardere a metanului pentru diferiţi coeficienţi de aer.

În fig. 16 este arătat calculul grafic al temperaturii teoretice de ardere pentru metan, la diferite temperaturi de preîncălzire a aerului.

Temperatura teoretică de ardere se citeşte pe linia temperaturii care trece prin punctul de întretăiere a curbei coeficientului de aer cu curba temperaturii de preîncălzire a aerului. Pe linia căldurii se citeşte, pe ordonată, căldura disponibilă în gazele de ardere.

Scanned with OKEN Scanner

La temperaturi înalte (peste 1 400°C), căldura transmisă de flacără, prin radiaţie, este de peste zece ori mai mare decît cantitatea transmisă prin convecţie, astfel încît pentru calculul temperaturii reale este suficient să se considere valoarea căldurii transmise în funcţie numai de capacitatea de radiaţie.

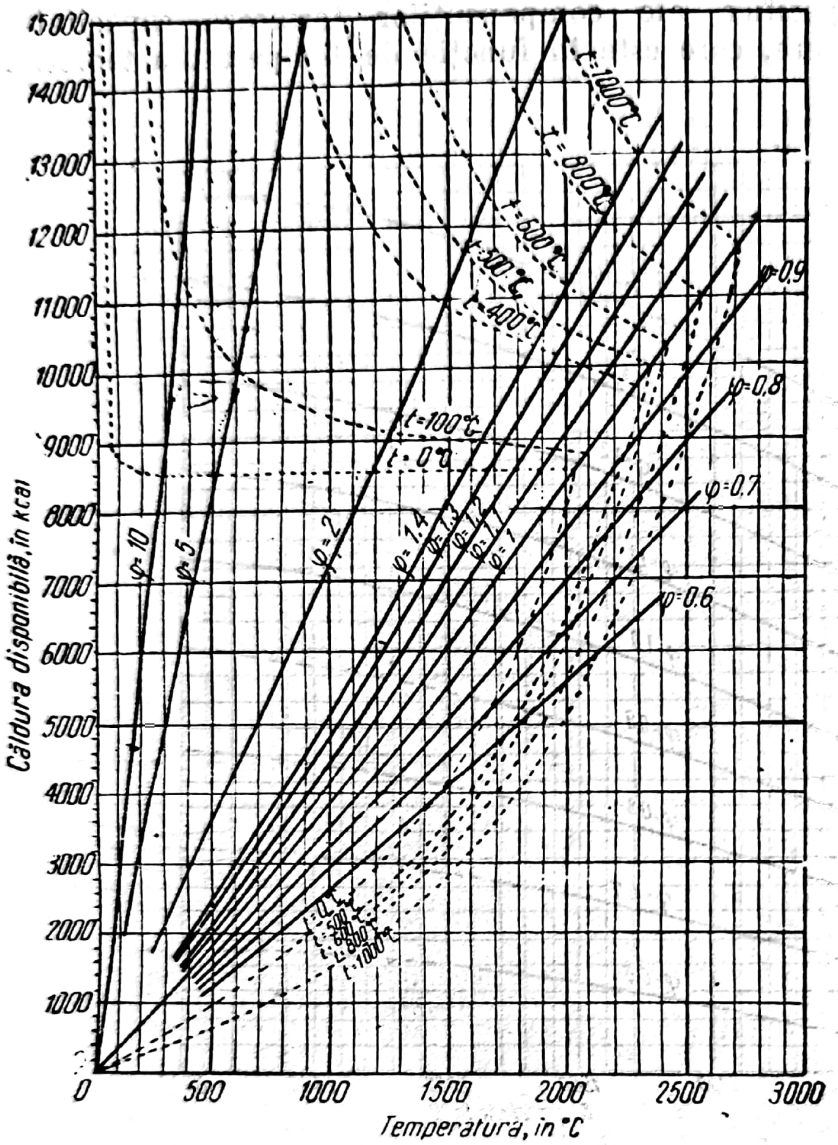


Fig. 16. Temperatura teoretică de ardere a metanului pentru diferiţi coeficienţi de aer, în funcţie de temperatura de preîncălzire a aerului (liniile punctate reprezintă temperatura de preîncălzire a aerului de ardere).

Dintre componenţii conţinuţi în gazele de ardere, numai bioxidul de carbon şi vaporii de apă au capacitatea de radiaţie; de asemenea, resturile de hidrocarburi gazoase şi carbonul incandescent.

Capacitatea de radiaţie a gazelor de ardere, pentru adrerea teoretică a metanului, este reprezentată grafic în fig. 17.

La o ardere completă cu exces de aer, capacitatea de radiaţie a gazelor de ardere pentru metan se micşorează cu circa 5% pentru $\varphi = 1{,}1$ şi cu circa 8% pentru $\varphi = 1{,}2$.

β) **Randamentul combustiei.** Randamentul combustiei poate fi determinat în funcţie de temperatura gazelor la coş, t', şi de temperatura teoretică de ardere a combustibilului, t:

$$\eta = 100\left(1 - \frac{t'}{t}\right). \quad (28)$$

Fig. 18 reprezintă randamentul combustiei metanului în funcţie de temperatura gazelor la coş, respectiv în funcţie de pierderile de căldură sensibilă la coş, calculat cu formula:

$$\eta = \frac{Q_u}{H_i}, \quad (29)$$

în care Q_u este căldura utilă;

H_i — puterea calorifică inferioară.

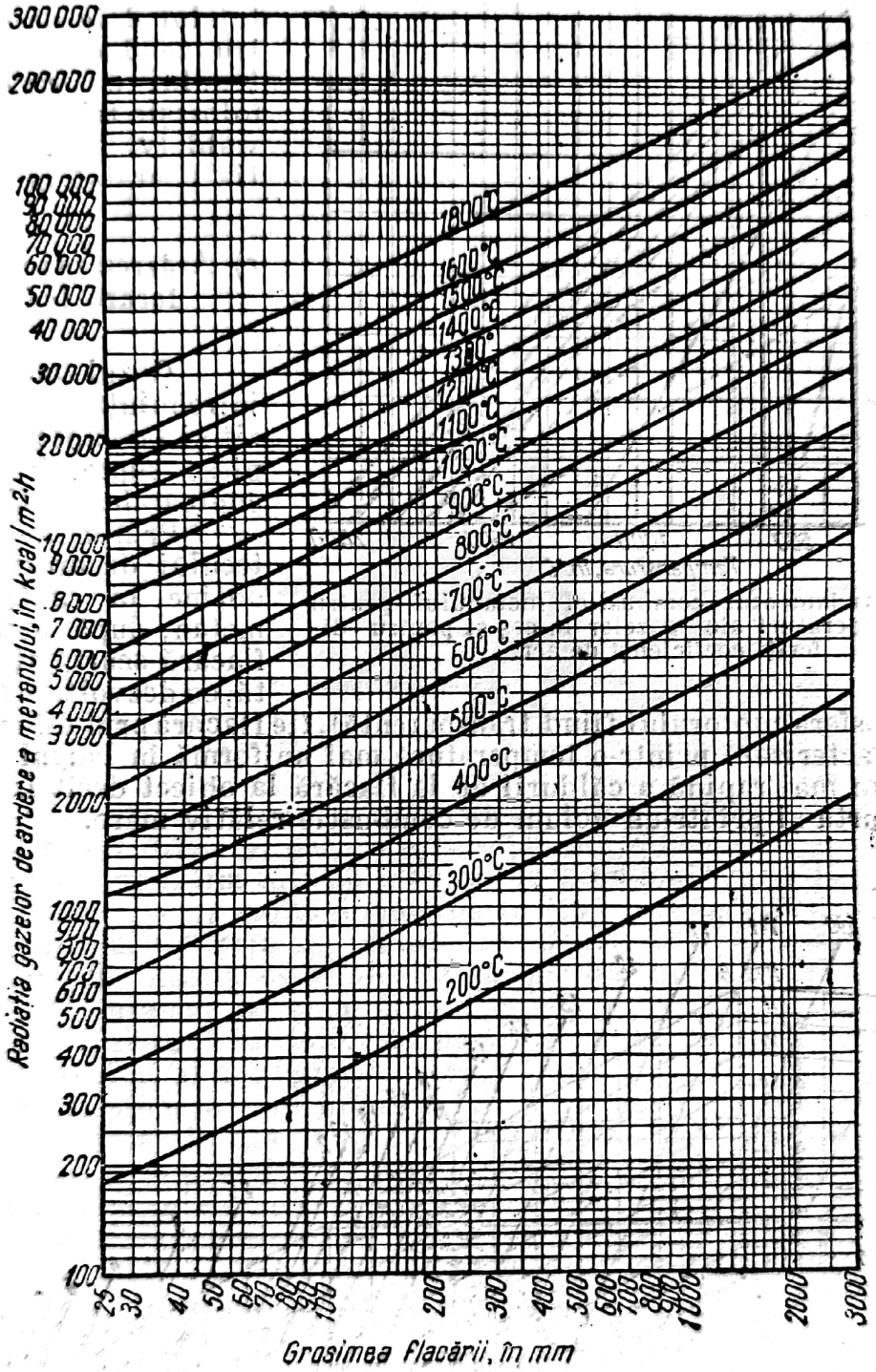


Fig.17. Capacitatea de radiație a gazelor de ardere a metanului, pentru $\varepsilon = 1$.

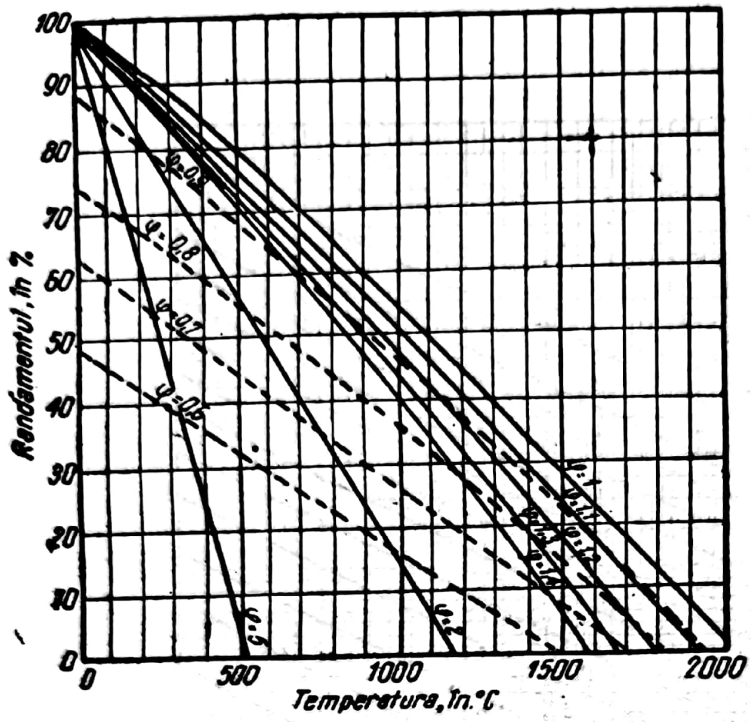


Fig. 18. Randamentul combustiei metanului pentru diferite temperaturi ale gazelor la coş şi pentru diferiţi coeficienţi de aer.

d) Controlul arderii

La interpretarea rezultatelor date de analiză pentru conducerea arderii metanului cu randament, se foloseşte triunghiul lui Ostwald (v. cap. I, „Combustia"), arătat în fig. 19.

e) Arderea gazului metan în focare industriale

Gazul metan poate fi întrebuinţat cu aer preîncălzit şi la cuptoarele de ars piese suprarefractare şi la cuptoarele Martin.

Prin schimbarea amestecului de ardere se poate obţine în cuptorul de gaz metan, după necesitate, fie flacără scurtă şi concentrată; cu dezvoltare mare de căldură (atmosfera cuptorului fiind transparentă), fie flacără prin difuziune, luminoasă, caracterizată printr-o temperatură mai uniformă în lungul ei, printr-o transmitere mai rapidă a căldurii de la flacără la obiect decît la arderea cu flacără scurtă şi printr-un volum de combustie relativ mare.

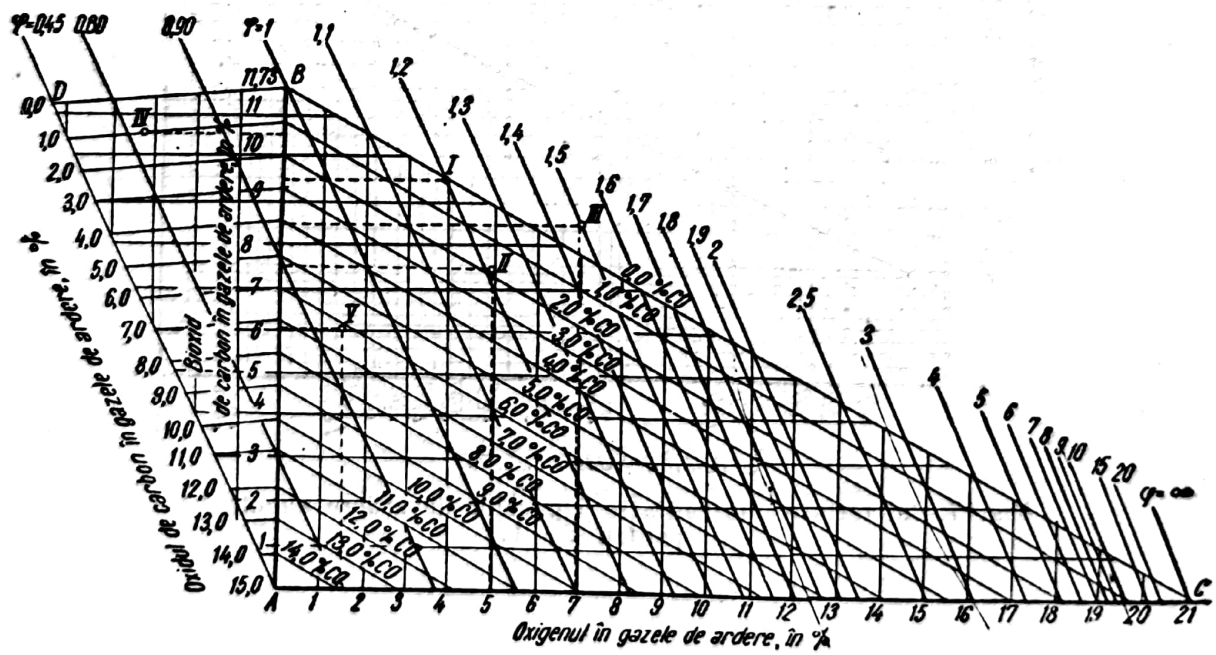


Fig. 19. Triunghiul gazelor de ardere pentru metan.

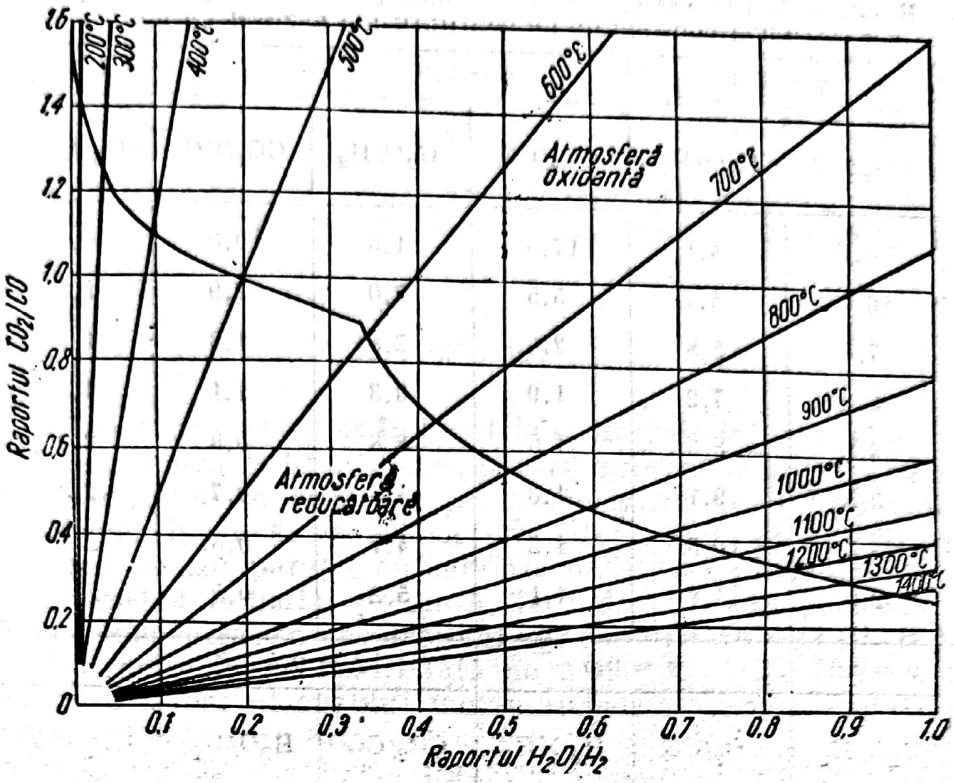


Fig. 20. Influenţa compoziţiei gazelor de ardere asupra oţelului.

Flacăra scurtă se produce cînd vitezele celor două vîne tangenţiale de gaz şi de aer sînt diferite, deoarece la suprafaţa de contact apar turbulenţe şi amestecul devine intim într-un interval de timp mai scurt. Pentru a obţine o astfel de flacără, se dă cea mai mare parte din aerul necesar de ardere (circa 3/5) sub formă de aer primar, înainte de ardere.

Flacăra concentrată este folosită la cuptoarele rotative, la cuptoarele cu creuzete, la cazanele cu abur etc.

Flacăra luminoasă se datoreşte particulelor de cărbune incandescent şi se obţine ca rezultat al unui amestec treptat al gazului cu aerul.

Flacăra luminoasă este folosită la cuptoarele continue pentru topirea sticlei şi la cuptoarele din industria metalurgică. De asemenea, fabricarea negrului de fum prin disocierea gazului metan, după procedeul furnalului sau al canalelor, constituie o aplicare a arderii prin difuziune.

Prin potrivirea amestecului de aer şi gaz se poate obţine, în cuptoarele metalurgice, atmosfera protectoare necesară, deoarece prin ardere, gazul metan poate da cantităţi dozate de CO_2, CO, H_2O şi H_2, care au o influenţă oxidantă sau reducătoare asupra suprafeţei metalului supus tratamentului termic, delimitată în funcţie de temperatură şi de raporturile existente dintre CO_2 şi CO, dintre H_2O şi H_2.

Pentru ca prin arderea metanului să se obţină atmosfera, reducătoare limitată de curbele din fig. 20, coeficientul de exces de aer trebuie să fie mai mic sau egal cu 0,5 (tabela 15), cînd se pot obţine cifre, pentru CO_2/CO şi H_2O/H_2, sub curbele de separare a celor două domenii ale gazelor arse, de oxidare sau de reducere.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 15. Raporturile CO_2/CO şi H_2O/H_2 la arderea metanului în lipsă parţială de aer după constantele de echilibru ale gazului de apă

Temperatura în °C	$\varphi = 0,9$		$\varphi = 0,8$		$\varphi = 0,7$		$\varphi = 0,6$
	CO_2/CO	H_2O/H_2	CO_2/CO	H_2O/H_2	CO_2/CO	H_2O/H_2	CO_2/CO
400	50,1	4,1	17,5	1,6	10,0	0,8	4,3
600	16,0	4,7	5,5	2,0	2,9	1,1	1,5
800	7,4	5,8	2,6	2,8	1,3	1,6	0,9
1 000	5,0	7,2	1,9	3,3	1,1	1,8	0,7
1 200	4,1	8,3	1,5	3,8	0,8	2,0	0,5
1 400	3,4	9,7	1,3	4,3	0,7	2,3	0,4
1 600	3,3	10,3	1,2	4,7	0,6	2,5	0,3
1 800	2,9	11,8	1,1	5,2	0,5	2,6	0,3

Temperatura în °C	$\varphi = 0,6$	$\varphi = 0,5$		$\varphi = 0,4$		$\varphi = 0,3$	
	H_2O/H_2	CO_2/CO	H_2O/H_2	CO_2/CO	H_2O/H_2	CO_2/CO	H_2O/H_2
400	0,4	2,15	0,19	0,89	0,07	0,21	0,02
600	0,6	0,92	0,35	0,48	0,16	0,13	0,05
800	0,8	0,51	0,49	0,32	0,22	0,09	0,06
1 000	0,9	0,44	0,60	0,27	0,24	0,05	0,08
1 200	1,1	0,26	0,65	0,19	0,29	0,04	0,09
1 400	1,2	0,20	0,71	0,16	0,30	0,03	0,09
1 600	1,3	0,17	0,74	0,13	0,32	0,02	0,1
1 800	1,4	0,16	0,77	0,11	0,33	0,02	0,1

GAZE COMBUSTIBILE COMPRIMATE ŞI GAZE LICHEFIATE ÎN BUTELII

Industria gazelor combustibile, comprimate sau lichefiate în vase închise şi transportabile, a luat un mare avînt în ultimele trei decenii. Se deosebesc următoarele categorii de astfel de gaze:

1) gaze greu lichefiabile, comprimate în tuburi (butelii) de oţel special, fără sudură, la presiuni înalte (pînă la 200 at): metan, hidrogen, gaz de cocserie *etc.*;

2) gaze lichefiate la temperatura obişnuită, la presiuni de 2—15 at, în tuburi de oţel sudate: propanul (6—15 at) şi butanul (2—3 at);

3) acetilenă dizolvată în acetonă şi adsorbită într-o masă poroasă (pămînt de infuzorii), la presiunea de maxim 15 at, în tuburi speciale de oţel.

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 16 sînt date proprietăţile fizice ale principalilor componenţi ai gazelor combustibile, comprimate sau lichefiate în butelii.

Utilizarea gazelor lichefiate (propan, butan şi izobutan), care se extrag atît din gazele naturale de ţiţei, cît şi din gazele de cracare ale rafinăriilor de ţiţei, a luat o mare dezvoltare. În R.P.R. se întrebuinţează „Aragaz" (amestec de gaze lichefiate la 2—3 at, în care principalii componenţi sînt butanul şi izobutanul) şi „Pebegaz" (amestec de gaze, în care principalul component este propanul).

a) Gazul metan

α) **Gazul metan comprimat în butelii de oţel.** Se folosesc şi butelii uşoare de oţel aliat cu crom-nichel-molibden, pentru presiunea de serviciu de 200 at, în loc de 150 at, cum se obişnuia pentru buteliile de oţel Martin. În tabela 17 sînt date dimensiunile şi greutatea buteliilor uşoare de oţel aliat cu crom-nichel-molibden, în comparaţie cu cele ale buteliilor obişnuite.

β) **Gazul metan lichefiat** prezintă, faţă de gazul comprimat la 200 at, avantajul de a concentra, sub acelaşi volum, o cantitate de calorii disponibile de 2,5 ori mai mare (5 000 kcal/l faţă de 2 000 kcal/l). Recipienţii pentru depozitarea şi transportul gazului metan lichefiat trebuie izolaţi termic, în mod special, mărindu-li-se astfel greutatea şi volumul lor. Afară de aceasta, oricît de bine ar fi izolate, o parte din gazul lichefiat se pierde prin evaporare, în fiecare oră de depozitare. Consumul de energie pentru lichefiere este de circa 1,2—1,6 kWh/kg (ceea ce revine la 0,815—1,19 kWh/m³, la 15°C şi la 760 mm col. mercur), fiind astfel necesar un consum de energie de două ori mai mare decît pentru comprimarea gazului în butelii, la 200 at.

b) Propanul şi butanul

Propanul şi butanul sînt gazele cele mai potrivite pentru a fi lichefiate în butelii, deoarece temperaturile lor critice sînt superioare temperaturilor obişnuite atmosferice, astfel încît ele pot fi lichefiate în cisterne sau în butelii de oţel uşoare, sub presiuni joase. Tensiunile de vapori ale acestor gaze pentru temperaturile cuprinse între 0 şi 40°C sînt date în tabela 16.

La obţinerea gazolinei după procedeul de adsorbţie cu ulei, propanul şi butanul se dizolvă în ulei; la separarea şi la condensarea ulterioară a gazolinei, propanul şi butanul se dizolvă parţial din nou în aceasta; din gazul rezidual, prin comprimarea succesivă, butanul se lichefiază la 15—20 at, iar propanul, la 30—40 at.

La obţinerea gazolinei după procedeul adsorbţiei cu cărbune activ, adsorbţia şi desorbţia se conduc astfel, încît propanul şi butanul se separă de celelalte hidrocarburi. Practic, se obţine propan cu circa 90% C_3H_8 şi circa 10 % (C_2H_6 + C_4H_{10}) şi butan cu circa 90% C_4H_{10} şi circa 10 % (C_3H_8 + + C_5H_{12}).

Caracteristicile tehnice pentru arderea propanului şi a butanului sînt date, în tabela 18. În tabela 19 aceste date sînt completate, în comparaţie cu cele ale metanului, ale oxidului de carbon, ale hidrogenului, ale gazului de cocserie şi ale gazului de apă.

Două dintre caracteristicile principale pentru construirea aparatelor de gaz, puterea calorifică şi greutatea specifică au, pentru propan şi butan, valori

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 16. Proprietăţile fizice ale principalilor

Caracteristici	Metan	Etan	Propan
Punctul de topire, în °C	—182,6	—172	—187,1
Punctul de fierbere, în °C	—161,6	—88,5	—42,2
Temperatura critică, în °C	—82,6	32,1	96,5
Presiunea critică, în ata	45,7	48,8	46,5
Greutatea specifică a lichidului, în kgf/l	0,415 (—161°C)	0,5462 (—88°C)	0,5824 (42,5°C)
Căldura de vaporizare, în kcal/kg	131,4	129	102
Greutatea specifică a gazului, în kgf/m³N	0,7168	1,356	1,97
Căldura specifică a gazului, în kcal/m³N	0,369	0,361	0,505
Limita inferioară de aprindere în aer, în % gaz	5,0	3,2	2,4
Limita superioară de aprindere în aer, în % gaz	13,0	12,5	9,5
Viteza maximă de aprindere, în cm/s	35,0	—	32,0
Temperatura de aprindere, în °C:			
a) în O_2	645	520	490
b) în aer	645	520	510
Temperatura flăcării, în °C:			
a) teoretică	1 945	1 949	1 967
b) măsurată	1 875	1 895	1 925
Aerul necesar pentru ardere, în m³/m³	9,57	16,74	23,92
Puterea calorifică, în kcal/m³N:			
a) superioară	9 527	16 530	24 320
b) inferioară	8 562	15 080	22 350
Tensiunea de vapori, în ata, la:			
a) 0°C		23,5	5,0
b) 10°C		28,8	6,6
c) 20°C		36,2	8,6
d) 30°C		45,3	10,8
e) 40°C		—	13,3

Scanned with OKEN Scanner

componenți ai gazelor combustibile

Butan normal	Izobutan	Acetilenă	Hidrogen	Oxid de carbon	Bioxid de carbon	Oxigen	Azot
—135	—145	—81,8	—262	—207	—56,5	—218,7	—210
—0,5	— 12,2	—82,2	—252,78	—192	—78,5	—182,97	—195,8
133,7	153,2	55,9	—239, 9	—140,2	+31	— 118,8	—147,1
35,7	36,5	61,6	12,8	34,5	72,9	49,7	35,5
0,585 (0°C)	0,553 (20°C)	0,613 (—80°C)	0,070 (—253°C)	0,793 (—192°C)	0,814	1,142 (—183°C)	0,808 (—196°C)
92	88	198	114	—	—	55	52
2,59	2,59	1,1709	0,0899	1,250	1,9768	—	—
0,648	—	0,456	0,310	0,310	0,382	0,312	0,310
1,9	1,5	2,3	4,1	12,5	—	—	—
8,5	8,5	82,0	75,0	75,0	—	—	—
—	24,9	131	267	33	—	—	—
460	460	416	580	637	—	—	—
490	550	406	580	644	—	—	—
—	1 973	2 390	2 130	2 120	—	—	—
1 895	1 900	2 325	2 045	2 100	—	—	—
31,10	31,10	11,96	26,51	2,39	—	—	—
32 010	31 530	14 090	3 050	3 020	—	—	—
29 510	29 050	13 600	2 570	3 020	—	—	—
1,0	1,6	26,3	—	39,2	—	—	—
1,5	2,2	32,7	—	50,7	—	—	—
2,2	3,0	43	—	63,4	—	—	—
3,4	3,9	54	—	—	—	—	—
4,4	5,1	—	—	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 17. Caracteristicile butelilor uşoare pentru gazele combustibile comprimate la 200 at, în comparaţie cu butelile obişnuite pentru 150 at

Caracteristici	Butelii obişnuite pentru 150 at	Butelii uşoare, crom-nichel-molibden, pentru 200 at presiune de serviciu			
Conţinutul, în kg	40	53	110	150	230
Diametrul exterior, în mm .	207	229	321	368	394
Lungimea, în mm	1 510	1 610	1 720	1 800	2 400
Grosimea pereţilor, în mm .	8,5	5,75	8,0	9,25	10,0
Greutatea buteliei (goală), în kg	76	62	136	192	281
Greutatea per 1 l capacitate, în kg/l	1,9	1,17	1,28	1,28	1,22
Conţinutul de gaz metan la presiunea de serviciu (15°C, 760 mm col. mercur), în m³/butelie . .	7,6	13,2	27,4	37,4	57,3
Greutatea buteliei pline, în kg/butelie	81,2	71,5	155,7	218,8	322,1
Greutatea buteliei pline, în kg/m³	10,7	5,4	5,7	5,8	5,6
Numărul de calorii conţinute într-o butelie, în putere calorifică inferioară (8 100 kcal/m³N) . . .	61 560	107 000	222 000	303 000	464 000
Puterea calorifică, în cal/l	1 537	2 019	2 018	2 020	2 017

de cîteva ori mai mari decît cele ale metanului. Aceeaşi constatare se face pentru cantitatea de aer necesară arderii şi pentru raportul:

$$\frac{H_s}{\sqrt{\gamma}} \qquad (30)$$

în care: H_s este puterea calorifică superioară;
γ — greutatea specifică a gazului.

Rezultă că, pentru arzătoarele de aceeaşi capacitate calorică, trebuie micşorată, în primul rînd, secţiunea injectoarelor de gaz, păstrînd aceleaşi secţiuni de acces pentru aer. În acelaşi timp poate fi mărită viteza de curgere a amestecului, deoarece presiunea de stingere este mai mare, cum rezultă din tabela 18.

Siguranţa că flacăra nu se va abate înapoi este puţin mai mare decît la gazul metan, deoarece viteza de aprindere este mai mică. În ce priveşte capacitatea calorică a flacării şi înălţimea ei, cifrele pentru propan şi butan

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 18. Caracteristici tehnice asupra arderii gazelor

Denumirea	H_2	CO	CH_4	C_3H_8	C_4H_{10}	Gaz de cocserie	Gaz de apă
Presiunea de stingere, în mm col. apă	2 650	4,4	5,6	21,5	17,5	823	816
Cantitatea maximă de gaze, în l/h	778	10,8	16,9	20,8	16,7	220	180
Viteza gazului, în m/s . .	448	6,8	10,5	13,2	11,6	137	113
Înălțimea maximă a flăcării, în cm	50	2,5	17,5	27,3	28,0	26,4	33,5
Presiunea corespunzătoare, în mm col. apă	45	4,4	5,6	20,5	16,5	180	550
Căldura obținută, în kcal/h .	828	32,7	144,0	488,0	560,0	504	396
Volumul flăcării, în cm^3 . .	30	0,5	20,0	15,5	17,9	18,5	6,5
Intensitatea specifică maximă a flăcării, în $kcal/cm^2 \cdot s$	0,656	0,1423	0,0725	0,0494	0,072	0,117	0,454

Tabela 19. Caracteristici tehnice asupra arderii gazelor

Denumirea	CH_4	C_3H_8	C_4H_{10}	Gaz de cocserie	Gaz de iluminat
Cantitatea teoretică de aer pentru ardere, în m^3/m^3 .	9,6	23,9	31,1	4,1	3,9
Gaze de ardere uscate, în m^3/m^3	8,6	21,9	28,6	4,4	3,6
CO_2, în %	11,7	13,7	14,0	11,3	13,4
N_2, în %	88,3	86,3	86,0	88,7	86,7
Gaze de ardere umede, în m^3/m^3	10,6	25,9	33,6	5,6	4,5
CO_2, în %	9,5	11,6	12,0	8,9	10,6
H_2O, în %	18,9	15,5	15,0	21,2	20,7
N_2, în %	71,6	73,9	73,0	69,9	68,7
Aer de ardere, în m^3/1 000 kcal	1,12	1,07	1,06	1,03	1,00

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 19 (continuare)

Denumirea	CH_4	C_3H_8	C_4H_{10}	Gaz de cocserie	Gaz de iluminat
Gaze de ardere, în m³/1 000 kcal	1,00	0,98	0,97	0,93	0,93
Gaze de ardere umede, în m³/1 000 kcal	1,23	1,16	1,16	1,18	1,17
Vapori de apă, în m³/1 000 kcal	0,23	0,18	0,18	0,25	0,24
Vapori de apă în gazele de ardere umede, în kg/m³ . .	0,152	0,124	0,121	0,170	0,166
Punctul de rouă, în °C . .	59	55	54	62	61
Cifra Wabbe, $H_s/\sqrt{\gamma}$ . . .	11 320	19 500	22 200	7 800	8,100

sînt inferioare celor ale metanului, pe cînd volumul flăcării şi intensitatea specifică maximă, sînt aproximativ de acelaşi ordin cu cele ale metanului.

În ce priveşte gazele de ardere, caracteristicile tehnice mai importante sînt expuse comparativ în tabela 20.

Tabela 20. Date comparative asupra gazelor combustibile comprimate în butelii

Gazul	Conţinutul buteliei, în l	Greutatea buteliei pline, în kg	Cantitatea de gaz, în m³N	Cantitatea de căldură, în kcal	Greutatea de butelie raportată la cantitatea de căldură a gazului combustibil în kg/1 000 kcal
Hidrogen . .	40	76,5	6	18 000	4,25
Acetilenă dizolvată . .	40	84	5,5	70 000	1,20
Metan . . .	50 (53)	67,3 (71,5)	12,1 (13,2)	98 000 (107 000)	0,69 (0,67)
Propan . . .	30	39,5	14,5	174 000	0,23
Butan (Aragaz)	24	23,8	11,8	137 500	0,173

Buteliile de propan se instalează afară, în dulapuri de tablă, ca şi posturile de butelii pentru gaz metan comprimat. Buteliile cu butan (aragaz) se instalează în încăperi, în imediata apropiere a aparatelor pe care le deservesc, deoarece, în timpul iernii, evaporarea lichidului nu s-ar putea face la temperatura joasă din exterior.

Propanul şi butanul au aceleaşi întrebuinţări ca şi gazul metan comprimat; sînt utilizate, de obicei, fie la tracţiunea autovehiculelor, fie acolo unde nu sînt instalate conducte de gaz metan pentru consumul casnic şi pentru micile industrii, fie în scopuri speciale (laboratoare, tipografii, industrii alimentare, iluminatul farurilor maritime, al semnalizatoarelor de cale ferată etc). Spre

Scanned with OKEN Scanner

deosebire de metan, la propan şi butan pot fi întrebuinţate, pentru membrane şi garnituri, numai materiale speciale. Garniturile de etanşare cu cînepă şi seu trebuie înlocuite, de asemenea, cu garnituri grafitate.

În U.R.S.S. se utilizează gaze lichefiate cu un conţinut mai mare în propan. După compoziţia lor chimică, ele se împart în două grupe, care diferă, mai ales, prin conţinutul lor în *n*-butan. Compoziţia lor este:

	Grupa I, în %	Grupa II, în %
Metan	0,5	1,0
Etan	4,0	2,0
Propan	40,0	30,0
Butan normal	26,0	42,5
Izobutan	28,5	22,0
Pentan	1,0	2,5

Aceste gaze se comprimă în butelii cu un conţinut de 15, 33 şi 45 kg (prin care se pot înlocui, deci, 150 m^3 gaz de iluminat), sau în cisterne cu un conţinut de 22 t gaze lichefiate.

Pe lîngă utilizările specificate mai sus, în U.R.S.S. s-a experimentat folosirea gazelor lichefiate la sudare şi la tăierea autogenă. Încercările comparative cu acetilenă au arătat că viteza de tăiere cu gaze lichefiate este numai cu puţin mai mică decît cea cu acetilenă, iar, datorită temperaturii relativ joase (2 043°C la propan şi 2 017°C la butan, faţă de 3 200°C la acetilenă), deformaţiile sînt minime, fapt deosebit de important la prelucrarea tolelor subţiri. Costul tăierii cu gaze lichefiate este de două ori mai mic decît al tăierii cu acetilenă. Afară de aceasta, manipularea este mai uşoară şi mai sigură. Gazele lichefiate au dat, de asemenea, rezultate satisfăcătoare la sudarea tolelor de 5—8 mm, de bronz, alamă şi cupru.

c) Acetilena

Acetilena se prepară, de obicei, din carbură de calciu şi apă:

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2 + 32\,000 \text{ kcal.}$$

Teoretic, 1 kg carbid trebuie să producă 384 l acetilenă; carbidul tehnic dă circa 300 l acetilenă la 1 kg. Pentru producerea acetilenei se folosesc trei tipuri de aparate: a) aparate în care apa curge peste carbid (acestea sînt cele mai utilizate); b) aparate în care carbidul este introdus în apă; c) aparate în care apa şi carbidul vin alternativ în contact.

Proprietăţile fizice ale acetilenei sînt date în tabela 16.

Flacăra de acetilenă este foarte luminoasă şi fierbinte. Prin arderea acetilenei în oxigen se obţine temperatura cea mai înaltă pe care o poate da un amestec de gaze (circa 3 200°C). Datorită acestei temperaturi, flacăra oxiacetilenică este foarte utilizată la sudarea şi la tăierea autogenă a metalelor.

Acetilena este o combinaţie termodinamică nestabilă. La presiuni puţin mai înalte decît 1 at, ea se descompune energic în elementele componente. Pentru a putea fi totuşi comprimată în butelii de oţel, se foloseşte marea ei solubilitate în acetonă. Un volum de acetonă dizolvă, la presiunea normală,

Scanned with OKEN Scanner

25 volume acetilenă, solubilitatea fiind aproximativ proporţională cu presiunea. Astfel, la presiunea de 12 at, un volum de acetonă dizolvă circa 300 volume acetilenă. Creşterea de volum a soluţiei este de 4,4 %, pentru 1 at presiune. La presiunea de 16 ata, la care se face umplerea buteliilor, volumul ocupat este de $1 + (16 \cdot 0{,}044) = 1{,}684$ ori volumul iniţial. Pentru evitarea exploziilor, buteliile se umplu cu un material poros. Se utilizează mase ceramice aglomerate cu un liant, pămînt de infuzorii, kieselgur, sau mase fibroase (capoc). Dizolvarea producîndu-se cu degajare de căldură, buteliile se stropesc cu apă. Greutatea se determină prin cîntărire. O butelie conţine 25 % material poros, 40 % acetonă, 24 % acetilenă dizolvată, şi un spaţiu liber pentru dilataţie, de 11 %. O butelie obişnuită de 40 l plină, cîntăreşte 84 kg şi conţine 5,5 m^3N acetilenă dizolvată. Buteliile sînt înzestrate cu dispozitive de siguranţă. Ajutajul prin care se degajă acetilena trebuie ferit de rugină sau de praf, acestea putînd provoca disocierea acetilenei. Înmagazinarea în butelii măreşte mult costul transportului. Prin reacţie completă, carbidul dă circa 31 % acetilenă, din greutatea sa, pe cînd acetilena comprimată reprezintă numai 10 % din greutatea totală a buteliei. Carbidul comportă, deci, un transport mai ieftin, dar prezintă dificultăţi de manipulare mai mari la locul de întrebuinţare.

Preţul acetilenei din metan sau din alte hidrocarburi este, însă, mai redus decît cel al acetilenei produse prin intermediul carburii de calciu, astfel încît costul mai mare al transportului în butelii este compensat cu prisosinţă prin avantajele pe care le necesită manipularea la locul de întrebuinţare.

GAZE COMBUSTIBILE ARTIFICIALE OBŢINUTE DIN CĂRBUNI

CLASIFICAREA GAZELOR COMBUSTIBILE ARTIFICIALE

Gazele combustibile artificiale se obţin în general prin degazarea cărbunilor sau prin gazificarea lor.

După puterea lor calorifică gazele combustibile artificiale obţinute din cărbuni, pot fi clasificate în trei categorii, şi anume:

a) gaze cu putere calorifică mai mare decît 3 600 kcal/m^3N;
b) gaze cu putere calorifică de 2 200 — 2 800 kcal/m^3N;
c) gaze cu putere calorifică de 740 — 1 550 kcal/m^3N.

În tabela 21 se dă atît această clasificare, cît şi componenţii gazelor.

Gazele artificiale de semicarbonizare, de cocserie, cum şi cele rezultate la cracarea derivatelor de ţiţei, sînt tratate în capitolele respective.

GAZIFICAREA CĂRBUNILOR

a) Reacţii fundamentale

Gazificarea cărbunilor reprezintă procesul de transformare integrală a masei organice din combustibilii solizi în gaze combustibile, provocată de acţiunea termochimică a unui agent de gazificare gazos.

Cărbunii întrebuinţaţi pot fi: cărbuni naturali, cocs, semicocs, mangal; de asemenea, se poate utiliza lemn şi deşeuri. Agentul de gazificare este totdeauna oxigenul liber sau legat, adică aer, vapori de apă sau amestecuri între

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 21. Clasificarea combustibililor gazoși artificiali din cărbuni

Denumirea gazelor	Compoziția medie aproximativă, în % vol.							Putere calorifică, în kcal/m³N	
	CO_2+H_2S	O_2	C_mH_n	CO	H_2	CH_4	N_2	superioară	inferioară
Gaze cu putere calorifică mare									
Gaz de semicocsificare (huilă)	12—15	0,2—0,3	5,0—8,0	7—12	6—12	45—62	2—10	6 000—8 000	5 300—7 000
Gaz de cocserie	2—3	0,7—1,2	1,6—2,3	4—8	53—60	19—25	7—13	4 200—4 500	3 700—4 000
Gaz obținut la gazificare la presiuni înalte	2—4	0,2—0,3	0,5—0,7	14—22	54—58	16—20	2—6	4 050—4 250	3 600—3 800
Gaze cu putere calorifică medie									
Gaz de apă dublu	10—20	0,1—0,2	0,5—1,0	22—32	42—50	6—9	2—5	3 050—3 200	2 700—2 800
Gaz de apă	5—7	0,1—0,2	—	35—40	47—52	0,3—0,6	2—6	2 650—2 750	2 400—2 500
Gaz din abur și din oxigen: din bucăți mari	16—25	0,1—0,2	0,2—0,8	27—41	34—40	2,5—5,0	3—5	2 500—2 650	2 300—2 400
din mărunți	23—26	0,2—0,3	—	28—33	40—43	2,0—3,0	1—2	2 400—2 480	2 200—2 250
Gaze cu putere calorifică mică									
Gaz mixt de generator: din cărbuni nedegazați	3—7	0,1—0,3	0,2—0,4	25—30	12—15	1,5—3,0	46—54	1 470—1 670	1 390—1 550
din cărbuni degazați, cocs sau antracit	5—7	0,1—0,3	—	24—30	12—15	0,5—0,7	52—55	1 230—1 260	1 150—1 210
Gaz de aer	0,5—1,5	—	—	32—33	0,5—0,9	—	64—66	1 000—1 050	990—1 030
Gaz de furnal: din mangal	8—16	—	—	23—30	7—10	1—2,6	48—53	1 125—1 320	1 070—1 265
din cocs	7—14	—	—	26—31	1,5—3,5	0,1—0,8	58—60	950—1 110	900—1 090
Gaz de gazificare subterană	16—22	—	—	5—10	17—25	0,8—1,1	47—53	850—1 110	740— 980

Scanned with OKEN Scanner

acestea, oxigen singur sau în amestec cu vapori de apă, aer îmbogăţit în oxigen etc.

Din cărbunii gazificaţi se obţine un amestec de gaze, în care, în general, predomină componenţii combustibili, apoi zgură şi, uneori, gudroane şi amoniac.

Procesul de gazificare este continuu pentru unele gaze (gaz de aer mixt etc) sau discontinuu (gaz de apă).

Aparatele în care se execută această operaţie se numesc *gazogene* sau *generatoare de gaz.*

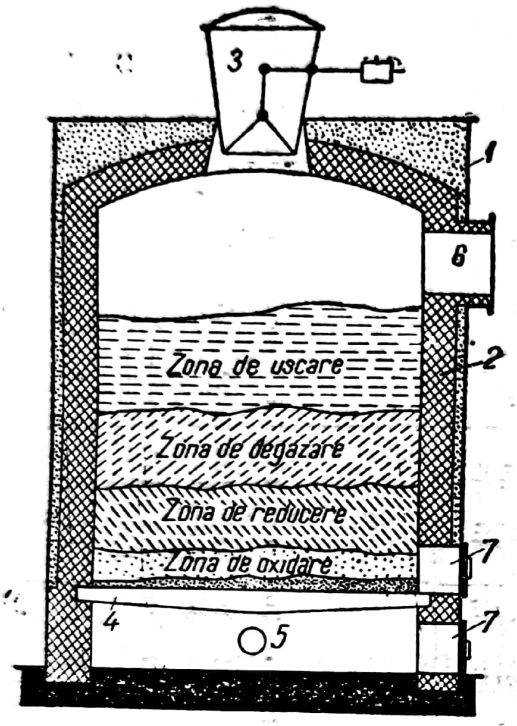


Fig. 21. Schema gazogenului: *1* — manta; *2* — căptuşeală; *3* — cutie de încărcare; *4* — grătar; *5* — gură de vînt; *6* — ieşirea gazului; *7* — uşi pentru evacuarea cenuşii şi a zgurii.

Gazogenul (fig. 21) este constituit dintr-un furnal (cuvă) vertical, de cărămidă refractară, îmbrăcat într-o manta de tablă. El se încarcă cu combustibil pe la partea superioară; acesta străbate diversele zone ale gazogenului pînă la grătar, unde este ars complet. În general, agentul de gazificare — aerul, aburul etc. — este introdus pe la partea inferioară, astfel încît gazele de ardere se ridică străbătînd masa de cărbune.

Gazele rezultate sînt eliminate prin deschiderea din peretele generatorului, deasupra stratului de cărbune. Zgura şi cenuşa sînt evacuate din cenuşar prin deschideri prevăzute deasupra şi dedesubtul grătarului.

Stratul de cărbune are grosimi variabile după natura combustibilului: 0,5 — 0,7 m pentru cărbuni uscaţi şi fără materii volatile (cocs) sau cu puţine materii volatile (antracit), şi poate ajunge pînă la 4—6 m pentru turbă.

Gazogenele pot fi deservite manual sau mecanic.

Din cauza diferenţelor de temperatură în straturile de cărbune, gazogenul prezintă, în aceste straturi, zone cu acţiune termo-chimică diferită. Astfel, deasupra grătarului se găseşte o *zonă de oxidare* (de ardere), în care se formează bioxid de carbon şi vapori de apă, eventual şi puţin oxid de carbon. Deasupra zonei de oxidare se află *zona de reducere*, în care bioxidul decarbon este redus în oxid de carbon, iar vaporii de apă, în hidrogen şi în oxid de carbon. Straturile superioare reprezintă *zona de degazare*, în care cărbunii sub acţiunea căldurii gazelor ascendente din zona de reducere, se degazează, degajînd materiile volatile. În sfîrşit, straturile cele mai de sus reprezintă *zona de uscare*, în care cărbunii introduşi pierd umiditatea.

Reacţiile fundamentale în gazogen şi căldurile de reacţie corespunzătoare sînt următoarele:

$$C + O_2 = CO_2 + 97\,800 \text{ kcal/kmol}, \quad (31)$$

$$2C + O_2 = 2CO + 59\,400 \text{ kcal/kmol}, \quad (32)$$

$$CO_2 + C = 2CO - 38\,400 \text{ kcal/kmol}, \quad (33)$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2 + 136\,200 \text{ kcal/kmol}, \quad (34)$$

Scanned with OKEN Scanner

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 115\,200 \text{ kcal/kmol}, \quad (35)$$
$$C + H_2O = CO + H_2 - 28\,100 \text{ kcal/kmol}, \quad (36)$$
$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 - 17\,800 \text{ kcal/kmol}, \quad (37)$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 10\,300 \text{ kcal/kmol}, \quad (38)$$
$$C + 2H_2 = CH_4 + 18\,000 \text{ kcal/kmol}, \quad (39)$$
$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O + 45\,900 \text{ kcal/kmol}. \quad (40)$$

În zona de oxidare, reacțiile fiind exoterme, temperatura este cea mai înaltă; deoarece reacția de ardere a cărbunelui decurge repede, această zonă are o înălțime mai mică decît zona de reducere de deasupra ei.

De natura agentului de gazificare depinde, în primul rînd, natura gazelor care se vor fabrica, și anume: gaz de aer, gaz de apă, gaz mixt etc. Se folosește, adeseori, și denumirea de gaz sărac pentru gazul de aer, cum și denumirea de gaz de generator pentru gazul mixt; aceștia din urmă sînt numiți, uneori, *gaz de forță*.

Dacă se fabrică gaz de apă din cărbuni bogați în materii volatile, gazul rezultat va conține și gaze de distilare (degazare) din zona respectivă a gazogenului, deci va avea o putere calorifică mărită. Un astfel de gaz este numit *gaz dublu*. Dacă se amestecă gazul dublu cu gaz de aer, gazul de amestec obținut se numește *gaz triplu*.

Denumirea de *supergaz* se dă gazului fabricat cu oxigen, ca agent de gazificare.

Valoarea gazelor mai poate fi mărită prin carburarea lor cu gudroane, cu păcură, cu uleiuri etc.

Furnalul siderurgic poate fi considerat, de asemenea, ca un generator de gaz de aer, deoarece, avînd drept scop principal fabricarea fontei, el constituie în același timp o sursă importantă de gaz combustibil.

În tabela 22 este dată o clasificare a gazelor de generator, după agentul de gazificare și puterea calorifică corespunzătoare.

Tabela 22. Clasificarea gazelor de generator

Denumirea gazului	Agentul de gazificare	Puterea calorifică a gazului, în kcal/m³N	Întrebuințarea principală a gazului
Gaz de aer	aer	900—1 100	Materie primă pentru industria chimică, combustibil pentru cuptoare și motoare cu gaz.
Gaz de generator (mixt)	aer + o cantitate mică de abur	1 200—1 580	Combustibil pentru cuptoare și motoare cu gaz.
Gaz de apă	abur	2 400—2 700	Materie primă pentru industria chimică; tăierea și sudarea metalelor; adaos la gazul de iluminat.
Gaz de apă dublu	abur	2 800—3 200	
Gaz de oxigen cu abur	oxigen + abur	2 400—2 500	Materie primă pentru industria chimică; uz casnic.

Scanned with OKEN Scanner

Gazele de generator sînt din ce în ce mai utilizate. Amplasamentul este legat direct de consumator, fie că staţia este anexa unei secţii care întrebuinţează gazul fabricat, fie că fabricarea gazului are loc într-o secţie centrală care deserveşte mai multe secţii.

Factorii care determină productivitatea generatorului sînt 1) natura combustibilului; 2) agentul de gazificare; 3) înălţimea patului de cărbune; 4) tipul generatorului.

α) **Gazul de aer.**

Reacţiile de bază. Gazul de aer este numit astfel deoarece se obţine prin trecerea unui curent de aer peste cărbunele incandescent.

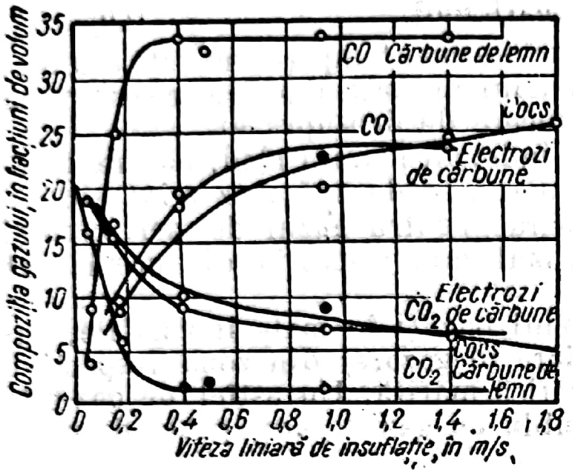


Fig. 22. Compoziţia gazului în funcţie de viteza de insuflaţie a aerului.

Întrebuinţarea aerului drept agent de gazificare se bazează pe ecuaţiile (31) — (34).

Cercetătorii sovietici Grosdzovski şi Ciuhanov au căutat să explice formarea oxidului de carbon prin cercetarea compoziţiei gazelor rezultate în funcţie de viteza aerului de insuflaţie. Cercetările lor dovedesc că, dacă insuflaţia de aer se produce cu viteză mare, însă pînă la o anumită limită, conţinutul în oxid de carbon al gazului creşte. Dacă această limită a insuflaţiei de aer este depăşită, cantitatea de oxid de carbon nu mai creşte şi compoziţia gazului rămîne constantă.

Aşadar, dacă prin mărirea vitezei de insuflaţie, adică la un timp scurt de contact între bioxidul de carbon şi carbonul incandescent, creşte conţinutul în oxid de carbon al gazului, aceasta înseamnă că oxidul de carbon este un produs primar şi că se formează, deci, concomitent cu bioxidul de carbon.

Rezultatele sînt înscrise în diagrama din fig.22, pe ordonată fiind indicată compoziţia gazului, iar pe abscisă, viteza de insuflaţie. Se mai poate observa că, cu cît cărbunele este mai reactiv, cu atît cantitatea de oxid de carbon formată în zona de oxidare, în funcţie de viteza de insuflaţie, este mai mare (cărbunele de lemn este mai reactiv decît cocsul).

Practic, chiar, dacă pe lîngă bioxid de carbon se formează şi oxid de carbon, este sigur că, în zona de oxidare, se formează în special bioxid de carbon.

La gazogenele care funcţionează cu viteze mici (0,1—0,2 m/s), gazele, la sfîrşitul zonei de combustie sînt bogate în bioxid de carbon şi sărace în oxid de carbon. Deci, zona reacţiei de bază a gazogenului rămîne zona reducătoare. Înălţimea zonei reducătoare trebuie să asigure durata necesară reducerii.

Căldura de reacţie.

— *Influenţa relaţiei dintre fazele de reacţie şi reacţia finală asupra căldurii de reacţie.* În conformitate cu legea lui Hess, considerînd formarea oxidului de carbon ca rezultat al celor două faze de reacţii (31) şi (33), suma algebrică a căldurilor de reacţie din fazele corespunzătoare va da căldura de reacţie a procesului (32).

— *Influenţa variaţiei de presiune şi de volum asupra căldurii de reacţie.* Cînd o reacţie are loc cu variaţie de volum, trebuie să se deosebească căldura de reacţie la volum constant de cea la presiune constantă.

Scanned with OKEN Scanner

La presiune constantă, afară de energiile de formare, trebuie considerată și variația de energie datorită lucrului mecanic executat pentru a învinge presiunea exterioară.

Pentru 1 kmol format la 0°C și la presiunea atmosferică de 1 kgf/cm², lucrul mecanic este:

$$\int p dV = 1 \cdot 22{,}415 \ l. \ at$$

sau

$$RT = 1{,}987 \cdot 273 \ \text{kcal} = 542 \ \text{kcal}.$$

Relația dintre căldura de reacție la presiune constantă și acea la volum constant, dacă temperatura rămîne constantă, se exprimă prin ecuația

$$Q_p = Q_v - \Delta n RT, \tag{41}$$

în care: Q_p este căldura de reacție sub presiune constantă;
Q_v — căldura de reacție sub volum constant;
Δn — creșterea numărului de moli, după reacție.

Valoarea lucrului mecanic față de valoarea căldurii de reacție este, în general, foarte mică. În gazificarea exprimată prin reacția (32), lucrul mecanic reprezintă circa 1%. Procesul de gazificare industrială are loc, de obicei la presiunea atmosferică sau la o presiune foarte apropiată de aceasta, deci practic constantă.

— *Influența temperaturii asupra căldurii de reacție.* Relația (39) reprezintă căldura de reacție la starea inițială (considerată, deci, la 0°C).

Înlocuind valoarea lui $R = 1{,}987$, relația (41) devine:

$$Q_p = Q_v - 1{,}987 \ T \ \Delta n.$$

Căldura de reacție depinde de temperatură și, pentru p = const, se exprimă prin relația lui Kirchhoff:

$$Q_t = Q_{t_0} + \Sigma \, nc_p \, (t - t_0).$$

În general, dependența dintre temperatură și căldura de reacție se exprimă prin seria:

$$Q_t = Q_{t_0} + at + bt^2 + ct^3 + \ldots \tag{42}$$

în care: Q_t este căldura de reacție, în kcal/mol;
t — temperatura de reacție, în °C;
a, b, c — constante pentru gazul care participă la reacție.

Căldura specifică molară reală se exprimă tot printr-o serie:

$$c_{pT} = c_{p_0} + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \ldots. \tag{43}$$

Valorile căldurilor specifice molare, reale și medii, între 0 și t°C, se găsesc în tabele (Manualul inginerului chimist, vol. II, pp. 1472—1473).

Pentru a calcula raportul de echilibru al gazului, se folosesc valorile constantei de echilibru K_p, care, în cazul reacției

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$$

este

$$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Notînd cu: P — presiunea amestecului; α — numărul de moli de bioxid de carbon; 2α — numărul de moli de oxid de carbon format în reacţie, şi cunoscînd valoarea constantei de echilibru K_p pentru o anumită temperatură:

$$K_p = \frac{4P\alpha^2}{1-\alpha^2},$$

se poate determina valoarea lui α pentru starea de echilibru la această temperatură:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{1+\frac{4P}{K_p}}}.$$

Valoarea procentului în oxid de carbon este

$$CO\% = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot 100, \qquad (44)$$

iar valoarea procentului în bioxid de carbon este:

$$CO_2\% = 100 - CO\% = 100 - \frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot 100. \qquad (45)$$

Studiul reacţiei $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO \pm 38\,400$ kcal. Calculul constantei de echilibru a acestei reacţii:

$$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$$

se poate face cu ecuaţia lui Boudouard:

$$\ln K_p + \frac{42\,000}{2T} - 21{,}4 = 0. \qquad (46)$$

Tabela 23. Compoziţia amestecului gazos în starea de echilibru al reacţiei: $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$

Temperatura, în °C	La echilibrul stabilit prin experienţă		La echilibrul calculat după ecuaţia: $\ln K_p + \frac{21\,000}{T} - 21{,}4 = 0$	
	CO, în % vol.	CO_2, în % vol.	CO, în % vol.	CO_2, în % vol.
445	0,6	99,4	—	—
550	10,7	89,3	11	89
650	39,8	60,2	39	61
800	93,0	7,0	90	10
925	96,0	4,0	97	3

Această ecuaţie a fost verificată experimental (v. tabela 23).

Deoarece agentul de gazificare este aerul şi gazul obţinut este diluat cu azot, presiunea parţială scade, ceea ce favorizează reducerea bioxidului de carbon; gazul se îmbogăţeşte, deci, în oxid de carbon.

În tabela 24 se dă compoziţia amestecului gazos la starea de echilibru a gazului

Tabela 24. Compoziția amestecului gazos în starea de echilibru a gazului de aer:
$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$

Temperatura, în °C	Compoziția gazului de aer, în % vol.			Compoziția gazului fără azot, în % vol	
	CO	CO_2	N_2	CO	CO_2
400	0,9	20,6	78,5	4,4	95,6
500	6,4	17,1	76,5	27,2	72,8
600	18,1	10,1	71.8	64,2	35,8
700	29,4	3,1	67,5	90,5	9,5
800	33,7	0,6	65,7	98,0	2,0

de aer la diferite temperaturi.

Variația compoziției amestecului de oxid de carbon și bioxid de carbon, în funcție de presiune, la echilibru este reprezentată grafic în fig. 23.

În raport cu timpul de contact, echilibrul se stabilește cu atît mai repede, cu cît temperatura este mai înaltă. Timpul de contact în gazogene fiind de 1—2 s, nu se poate atinge starea finală de echilibru și, deci, gazul va

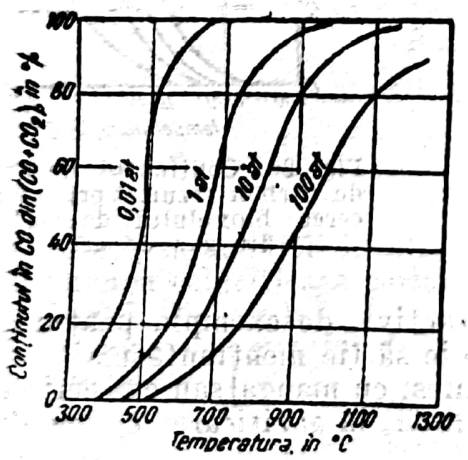


Fig. 23. Compoziția amestecului $CO + CO_2$, în funcție de presiune.

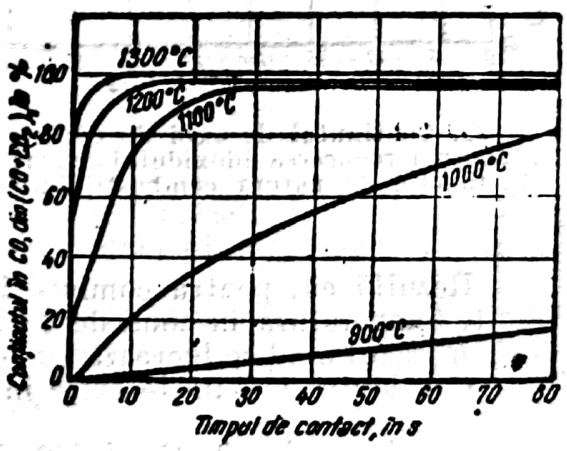


Fig. 24. Conținutul în oxid de carbon rezultat prin reducerea bioxidului de carbon în funcție de timpul de contact, la diferite temperaturi.

conține mai mult bioxid de carbon decît ar corespunde temperaturii din gazogen. În graficul din fig. 24 este reprezentată creșterea cantității de oxid de carbon, obținut prin reducerea bioxidului de carbon, în funcție de timpul de contact, la diferite temperaturi.

Dar creșterea procentului în oxid de carbon depinde și de natura combustibilului, și anume de gradul său de reactivitate cum rezultă din graficul din fig. 25.

Pe baza studiului graficelor de mai sus se poate conduce operația de gazificare, respectînd condițiile care rezultă din aceste grafice. De exemplu, urmărind graficul din fig. 26, care indică reducerea bioxidului de carbon la diverse temperaturi, în funcție de timpul de contact (între limitele de 0,1 s și ∞),

Scanned with OKEN Scanner

adică pînă la stabilirea completă a echilibrului pentru un amestec de 21% CO_2 şi 79% N_2, se observă că, la durata de contact de 1—2 s a bioxidului de carbon cu cocsul incandescent (cazul gazogenelor), se obţine o reducere completă numai la temperatura de 1 400—1 500°C.

Gazogenele moderne funcţionează la viteze de insuflaţie de 0,10—0,25m/s.

Practic, gazul conţine mai mult bioxid de carbon decît corespunde condiţiilor de echilibru la temperaturile din generator, deoarece:

a) gazul nu rămîne suficient timp în zona de reducere, deci durata de contact este micşorată;

b) viteza de reducere este funcţie de temperatură;

c) viteza de reducere este dependentă şi de gradul de carboxireactivitate al combustibilului.

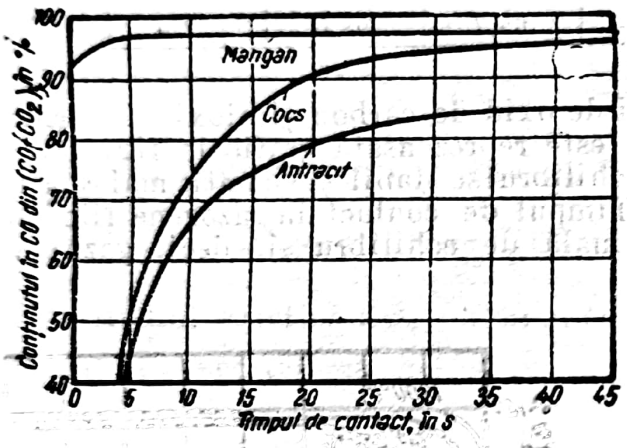


Fig. 25. Conţinutul de oxid de carbon rezultat prin reducerea bioxidului de carbon, în funcţie de natura combustibilului.

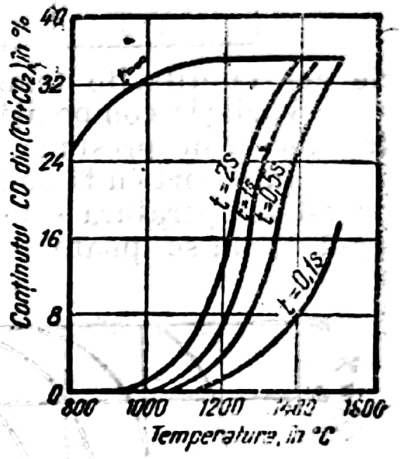


Fig. 26. Conţinutul de oxid de carbon rezultat prin reducerea bioxidului de carbon din gaz de aer.

Rezultă că, pentru combustibilii greu reactivi, de exemplu pentru antracit, temperatura în zona de gazificare trebuie să fie menţinută mai înaltă decît în cazul cînd se lucrează cu cocs şi, mai ales, cu mangal sau cu semicocs.

Conţinutul maxim teoretic în oxid de carbon, la gazificarea carbonului, este de 34,7%.

Aerul avînd 21% O_2 şi 79% N_2, în zona de oxidare se obţine, teoretic, un gaz cu compoziţia 21% CO_2 şi 79% N_2 (în volume.). Deoarece 21% CO_2 dau 42% CO (în volume), conţinutul maxim în oxid de carbon este:

$$CO\% = \frac{42}{79 + 42} \cdot 100 = 34{,}7\%.$$

Compoziţia gazului de aer. Din ecuaţia

$$2C + O_2 + 3{,}76N_2 = 2CO + 3{,}76N_2 + 59\,400 \text{ kcal} \qquad (32')$$

rezultă că, teoretic, compoziţia gazului de aer va fi:

$$CO\% = \frac{2}{2 + 3{,}76} \cdot 100 = 34{,}7\%,$$

$$N_2\% = \frac{3{,}76}{2 + 3{,}76} \cdot 100 = 65{,}3\%$$

şi, deci, randamentul specific teoretic V_g al gazului la 1 kg carbon

este:

$$V_g = \frac{22{,}4\,(2 + 3{,}76)}{2 \cdot 12} = 5{,}38 \text{ m}^3\text{N/kg C.} \quad (47)$$

Puterea calorifică a gazului obținut, calculată cu relația (31), este:

$$H_g = \frac{136\,200}{5{,}38 \cdot 2 \cdot 12} = 1\,055 \text{ kcal/m}^3\text{N}$$

sau

$$H_g = \frac{136\,200}{5{,}76 \cdot 22{,}4} = 1\,055 \text{ kcal/m}^3\text{N.} \quad (48)$$

Gazul obținut este fierbinte, deoarece, la fabricarea lui, se degajă 59 400 kcal/kmol [v. relația (32)], respectiv:

$$\frac{59\,400}{5{,}76 \cdot 22{,}4} = 460 \text{ kcal/m}^3\text{N gaz.}$$

Randamentul termic η_g al gazificării, adică raportul dintre conținutul calorific Q_g al gazului obținut din 1 kg carbon și puterea calorifică H_c a combustibilului întrebuințat, va fi:

$$\eta_g = \frac{Q_g}{H_c} \cdot 100 = \frac{H_g \cdot V_g}{8\,137} \cdot 100 = \frac{1\,055 \cdot 5{,}38}{8\,137} \cdot 100 = 69{,}75\%.$$

Acesta se mai poate afla și din căldurile de reacție din ecuațiile (34) și (31):

$$\eta_g = \frac{68\,100}{97\,800} \cdot 100 = 69{,}63\%. \quad (49)$$

Deci, în condiții ideale, se obține, în gazul fabricat, aproximativ 70% din puterea calorifică a carbonului (fără a considera pierderile de căldură în zgură, radiație etc.)

Compoziția gazului de aer, fabricat din cocs, variază între limitele următoare:

CO_2	0,5 — 1,5%	
SO_2+H_2S	0 — 1 %	$H_s = 1\,000...1\,050$ kcal/m³N
CO	32 — 33%	
H_2	0,5 — 0,9%	
CH_4	0 — 1%	$H_i = 990...1\,030$ kcal/m³N.
N_2	64 — 66%	

iar pentru gazul fabricat din cărbuni nedegazați, datorită prezenței produselor gazoase de pirogenare, din zona de degazare a generatorului, compoziția va fi:

CO_2	3 — 9%	
C_nH_{2n}	0,2 — 0,4%	$H_s = 1\,470...1\,670$ kcal/m³N
CO	25 — 30%	
H_2	12 — 15%	$H_i = 1\,390...1\,550$ kcal/m³N.
CH_4	1,5 — 3%	
N_2	46 — 54%	

Calculul cantității de aer întrebuințat la gazificare. Calculul cantității de aer întrebuințat la gazificare se deduce din procentele în bioxid de carbon și în oxid de carbon din compoziția gazului.

Nr. 18994

Scanned with OKEN Scanner

Ca exemplu se consideră un gaz de aer cu 4% CO_2 fabricat din cocs, conform reacţiei (32′):

$$2C + O_2 + 3{,}76N_2 = 2CO + 3{,}76N_2.$$

Teoretic, din 4,76 volume aer se obţin 5,76 volume gaz de aer, adică $100 \cdot \frac{5{,}76}{4{,}76} = 121$ volume gaz de aer/100 volume aer.

Pentru gazul de aer ideal, din o parte de bioxid de carbon se formează $\frac{34{,}7}{21} = 1{,}65$ părţi oxid de carbon; deci, în gazul format se găsesc:

$$\% \ CO_2 = 4\%,$$

$$\% \ CO = 34{,}7 - 4 \cdot 1{,}65 = 28{,}1\%.$$

Cantitatea de aer, pentru 5,38 m^3N gaz de aer fabricat, va fi:
pentru formarea celor 4% CO_2:

$$\frac{4 \cdot 100}{100 \cdot 21} \text{ părţi vol.} = 0{,}191 \ m^3N \text{ aer}/m^3N \text{ gaz de aer;}$$

pentru formarea celor 28,1% CO:

$$\frac{28{,}1 \cdot 100}{100 \cdot 2 \cdot 21} = \frac{0{,}667 \ m^3N \text{ aer}/m^3N \text{ gaz de aer}}{\text{Total } 0{,}858 \ m^3N \text{ aer}/m^3N \text{ gaz de aer}}$$

Deci, pentru gazificarea unui kilogram de cocs sînt necesari:

$$0{,}858 \cdot 5{,}38 = 4{,}61 \ m^3N \text{ aer.}$$

Dintre toate gazele de generator, gazul de aer are puterea calorifică cea mai mică; de aceea, este întrebuinţat în industriile care necesită un gaz fără hidrogen şi cu concentraţie mare în oxid de carbon.

De asemenea, avînd în vedere că gazul iese din generator cu temperatura de 800—900°C şi deci se produc mari pierderi de căldură sensibilă, randamentul termic al gazificării este foarte mic.

β) **Gazul de apă.**

Reacţiile de bază. Pentru a înlătura inconvenientele fabricării gazului de aer, s-a înlocuit suflarea de aer cu suflarea de abur. Avantajele rezultate constau în reducerea pierderilor de căldură sensibilă şi în ridicarea puterii calorifice a gazului.

Reacţiile de bază sînt următorele:

$$C + H_2O = CO + H_2 - 28\,100 \text{ kcal} \quad (36)$$

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 - 17\,800 \text{ kcal} \quad (37)$$

Reacţia de ardere a hidrogenului este:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 115\,200 \text{ kcal} \quad (35)$$

Scanned with OKEN Scanner

În zona de gazificare, în care au loc reacțiile endoterme (36) și (37), se absoarbe căldură și temperatura scade. Cantitatea de căldură necesară zonei de gazificare se obține într-o zonă de oxidare obligatorie, în care trebuie să se producă oxidarea cărbunilor.

Deoarece gazul combustibil fabricat se obține prin descompunerea vaporilor de apă, gazul este numit gaz de apă.

Reacția de echilibru. Echilibrul dinamic rezultă din reacția:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \pm 10\,300 \text{ kcal}$$

egală cu diferența dintre reacțiile (36) și (37); ea constituie reacția de echilibru a gazului de apă.

Căldura necesară ridicării temperaturii zonei de gazificare la temperatura de reacție (1 100°C) se realizează prin arderea unei părți din combustibil; această metodă este folosită în prezent pretutindeni.

Fabricarea gazului de apă pe această cale impune o fabricație periodică, în două faze alternative: 1) perioade de suflare de aer pentru combustie, numită *faza de insuflație caldă* sau *faza aer*, gazele fiind evacuate; 2) perioada de suflare de abur, numită *insuflație rece* sau *faza de gazificare*, în care se consumă căldură din prima fază și, deci, temperatura se coboară. În a doua fază, aburul se descompune, formînd gaz de apă; ea este condiționată de temperatură, încetînd cînd aceasta scade sub o anumită limită.

Reacția (36), avînd loc la temperaturi înalte, iar reacția (37) la temperaturi joase, constantele de echilibru vor fi:

pentru reacția (36):

$$K_{CO} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O}}; \tag{50}$$

pentru reacția (37):

$$K_{CO_2} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^2}{p_{H_2O}^2}. \tag{51}$$

Din studiile efectuate reiese că la temperaturi pînă la 700—720°C, valoarea constantei de echilibru din reacția (37) este mai mare decît valoarea constantei din reacția (36), și invers la temperaturi mai joase.

Reacția de echilibru (38), care reprezintă echilibrul dinamic, este cea mai importantă; constanta ei de echilibru se determină cu relația:

$$K_p = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]}, \tag{52}$$

dependentă de temperatură, în care valorile [CO], [H_2O] etc. reprezintă presiunile parțiale.

În tabela 25 se dau valorile lui K_p în funcție de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 25. Compoziţia amestecului de echilibru şi valoarea constantei de echilibru, K_p, a reacţiei: $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$

Temperatura, în °C	Compoziţia gazului umed, în % vol.				Compoziţia gazului uscat, în % vol.			$K_p = \frac{[CO]\cdot[H_2O]}{[H_2]\cdot[CO_2]}$ calculat
	H_2	CO	CO_2	H_2O	H_2	CO	CO_2	
674	8,41	0,63	3,84	87,12	65,5	4,9	29,6	0,69
758	22,28	2,67	9,23	65,82	65,2	7,8	27,0	0,70
838	32,77	7,96	12,11	47,16	62,0	15,0	23,0	0,98
861	36,48	11,01	13,33	39,18	60,0	18,1	21,9	1,07
954	44,43	32,70	5,66	17,21	53,6	39,5	6,9	1,41
1 010	47,30	48,20	1,45	3,05	48,8	49,7	1,5	1,65
1 060	48,84	46,31	1,25	3,60	50,6	48,1	1,3	1,88
1 125	50,73	48,34	0,60	0,33	50,9	48,5	0,6	2,11

În fig. 27 se reprezintă variaţia descompunerii aburului în funcţie de timpul de reacţie, şi de natura cărbunelui.

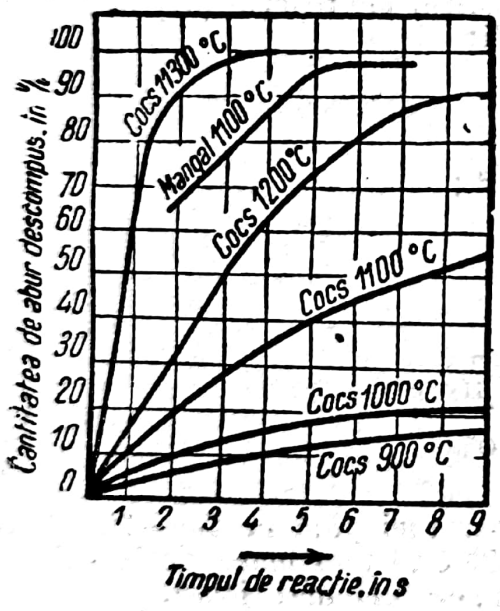


Fig. 27. Variaţia descompunerii aburului, în funcţie de temperatură, de timpul de reacţie şi de natura cărbunelui, pentru gazul de apă.

Şi aici există o dependenţă de natura combustibilului supus gazificării, în acelaşi sens ca şi la gazul de aer, viteza de reducere fiind mai mare la cărbunii mai reactivi, de exemplu pentru mangal faţă de cocs.

Din ecuaţia constantei de echilibru rezultă, de asemenea, că schimbarea de presiune nu influenţează compoziţia gazului.

Gazul de apă teoretic. Pentru perioadele de insuflaţie se consideră reacţiile (31) şi (36), adică, pentru ca reacţia (36), endotermă, să poată avea loc se foloseşte sursa de căldură din reacţia (31). Aşadar, căldura degajată la arderea unui mol de carbon poate fi întrebuinţată pentru a descompune:

$$\frac{97\,800}{28\,100} = 3{,}44 \text{ mol apă (vapori)}.$$

Deoarece în perioada de insuflaţie caldă se întrebuinţează aerul drept agent de oxidare, reacţiile vor fi:

$$C + O_2 + 3{,}76N_2 + 3{,}44C + 3{,}44H_2O = CO_2 + 3{,}76N_2 + 3{,}44CO + 3{,}44H_2.$$

Gazele din prima perioadă — perioada de insuflaţie de aer — care sînt evacuate separat, vor fi formate din:

$$CO_2 + 3{,}76N_2 \quad \text{sau} \quad 21\%\,CO_2 + 79\%N_2,$$

Scanned with OKEN Scanner

iar cele din perioada a doua, a gazificării — insuflație de abur — vor fi formate din:

$$3{,}44CO + 3{,}44H_2 \quad \text{sau} \quad 50\%CO + 50\%H_2.$$

Consumul de carbon va fi de 4,44 moli sau $12 \cdot 4{,}44 = 53{,}28$ g, adică 1 mol carbon pentru oxidare, după reacția (31), și 3,44 moli carbon pentru descompunerea apei, după reacția (36).

Deci, din 1 kg carbon total consumat se obține, în perioada de insuflație de aer:

$$V_i = \frac{4{,}76 \cdot 22{,}4}{53{,}28} = 1{,}99 \text{ m}^3\text{N gaze arse/kg C}, \tag{53}$$

iar în perioada de formare de gaz de apă:

$$V_g = \frac{6{,}88 \cdot 22{,}4}{53{,}28} = 2{,}88 \text{m}^3\text{N gaz de apă/kg C}. \tag{54}$$

Consumul de abur va fi:

$$\frac{3{,}44 \cdot 18}{4{,}44 \cdot 12} = 1{,}15 \text{ kg/kg C total}.$$

Puterea calorifică inferioară a gazului va fi:

$$H_g = 0{,}5 \cdot 3\,048 + 0{,}5 \cdot 2\,580 = 2\,813 \text{ kcal/m}^3\text{N}. \tag{55}$$

Randamentul termic al gazificării va fi:

$$\eta_g = \frac{H_g \cdot V_g}{H_c} = \frac{2\,813 \cdot 2{,}88}{8\,137} \cdot 100 = 100\%, \tag{56}$$

adică în gaz se găsește întregul potențial caloric al carbonului.

În realitate, există pierderi de căldură, atît în căldura sensibilă, cît și prin combustie incompletă. Consumul practic de carbon în perioada insuflației de aer se ridică la circa 45%C, iar pierderile de carbon în zgură și prin antrenare, la circa 5%; aceasta înseamnă că numai jumătate din combustibilul încărcat se consumă pentru producția de gaz de apă, iar gradul de descompunere al aburului este de circa 50%. Dat fiind că se introduc circa 1,2 kg abur la 1 kg cocs, rezultă că în gazul de apă va fi și o cantitate importantă de vapori de apă. De asemenea, afară de componenții teoretici, în gaz se mai găsesc: bioxid de carbon rezultat fie din gazul rămas în generator la încetarea perioadei de insuflație de aer, fie din reacția $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, cum și oxigen, hidrogen sulfurat, metan și azot.

Explicarea prezenței metanului. Metanul provine din materiile volatile ale cărbunilor; dar se poate forma metan și prin sinteză, conform reacției:

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 \pm 18\,000 \text{ kcal},$$

în cantitate cu atît mai mare, cu cît temperatura este mai joasă, ceea ce este valabil și pentru gazul de aer.

La utilizarea cocsului, în gazogen, prezența metanului în cantitate de 0,5—1,3% nu poate fi explicată decît prin sinteză.

Compoziția de echilibru, ca rezultat al acestei reacții în funcție de temperatură, este dată în tabela 4.

Indici practici de gazificare. Indicii de gazificare în producția gazului de apă din diverși combustibili sovietici sînt dați în tabela 26.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 26. Indicii de gazificare în producţia gazului de apă din cocs, antracit, huilă şi cărbune brun

Indicii	Combustibilul			
	Cocs	Antracit	Huilă D	Cărbune brun
I. *Combustibilul*				
Umiditatea, în %	4,5	5,0	8,0	25,4
Conţinutul în cenuşă, în %	11,0	6,0	10,5	7,3
Conţinutul în carbon, în %	81,0	83,0	63,0	49,1
Puterea calorifică, în kcal/kg:				
a) superioară	6 700	7 200	6 455	4 810
b) inferioară	6 605	7 080	6 150	4 447
Conţinutul în substanţe volatile, în %	2	4	45	47
II. *Coeficienţii de consum şi randamentele specifice*				
Consumul de aer, în m^3N/kg	2,6	2,86	1,60	1,02
Consumul de abur, în kg/kg	1,2	1,7	0,68	0,40
Gradul de descompunere al aburului, în %	50	40	51	68
Randamentul de gaz de apă, în m^3N/kg	1,5	1,65	1,05	0,62
Randamentul de gaz de insuflaţie, în m^3N/kg	2,7	2,9	1,81	1,33
III. *Compoziţia, puterea calorifică şi temperatura gazului*				
Compoziţia gazului de apă, uscat, în % vol:				
CO_2	6,5	6,0	7,5	14,5
H_2S	0,3	0,4	0,3	0,2
O_2	0,2	0,2	0,2	0,2
C_mH_n	—	—	0,9	0,6
CO	37,0	38,5	32,0	23,8
H_2	50,0	48,0	49,6	50,0
CH_4	0,5	0,5	4,7	6,9
N_2	5,5	6,4	4,8	3,8
Puterea calorifică a gazului de apă, în kcal/m^3N:				
a) superioară	2 730	2 700	3 110	2 945
b) inferioară	2 500	2 480	2 810	2 640
Compoziţia gazului din faza aer uscat, în % vol.:				
CO_2	17,5	14,5	13,1	11,1
H_2S	0,1	0,1		
O_2	0,2	0,2	0,2	0,2
C_mH_n	—	—	0,3	0,2
CO	5,0	8,8	12,2	16,9
H_2	1,3	2,5	5,4	11,0
CH_4	—	0,2	1,2	1,7
N_2	75,9	73,7	67,6	58,9
Puterea calorifică a gazului de insuflaţie, în kcal/m^3N:				
a) superioară	200	367	694	1 045
b) inferioară	190	354	653	973
Temperatura gazului de insuflaţie, în °C	600	700	560	335
Temperatura gazului de apă, în °C	550	675	525	270

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 26 (continuare)

Indicii	Combustibilul			
	Cocs	Antracit	Huilă D	Cărbune brun
IV. *Pierderi de carbon*				
Conținut de carbon în zgură, în %	14	20	32	26
Antrenat la ieșire, în %	2	5	1,9	9
Randament de gudron, în %	—	—	2,8	2
V. *Bilanțul carbonului*				
Trecut în gazul de apă, în %	49,5	48,2	41,7	31,3
Trecut în gazul de insuflație, faza aer, în %	45,5	45,0	45,3	47,6
Trecut în zgură, în %	3,0	1,8	7,4	4,1
Antrenat la ieșire, în %	2,0	5,0	1,9	14,2
Trecut în gudron, în %	—	—	3,7	3,4
VI. *Bilanțul termic* (limita superioară)				
La intrare				
Puterea calorifică a combustibilului, în %	90,3	85,7	93,3	94,7
Căldura sensibilă a aerului, în %	0,1	0,1	0,1	0,1
Căldura sensibilă a aburului, în %	9,6	14,2	6,6	5,2
Total, în %	100,0	100,0	100,0	100,0
La ieșire				
Puterea calorifică a gazului de apă, în %	54,1	52,5	47,2	36,2
Puterea calorifică a gazului de insuflație de aer, în %	18,3	12,5	21,8	31,0
Căldura sensibilă a gazului de apă, în %	3,4	4,5	2,6	1,1
Căldura sensibilă a gazului de insuflație de aer, în %	6,1	8,0	4,8	2,5
Căldura sensibilă a umidității din gaz, în %	6,5	11,5	5,9	6,5
Puterea calorifică a gudronului, în %	—	—	3,6	3,6
Pierderile în zgură, în %	3,0	1,6	5,5	3,1
Pierderile în particulele antrenate, în %	2,0	2,0	1,6	12,0
Pierderile în mediul înconjurător etc. (diferența), în %	6,6	7,4	7,0	4,0
Total, în %	100,0	100,0	100,0	100,0
VII. *Randamentele termice*				
Randamentul termic total al gazificării, în %	60	61	51	38
Randamentul termic al gazului, în %	54	53	47	36

Din bilanțul gazificării reale rezultă, așadar, randamente mult mai mici decît în cazul teoretic.

Din graficul din fig. 28 se constată că, cu creșterea temperaturii în perioada de insuflație de aer, crește procentul în oxid de carbon, astfel încît, la 1 600°C, tot bioxidul de carbon a trecut în oxid de carbon, iar căldura eliberată la această temperatură se pierde în întregime prin căldura sensibilă și de reacție a gazului evacuat; deci, randamentul în aceste condiții, devine nul.

Pentru a putea întrebuința căldura fazei de insuflație de aer, temperatura stratului nu trebuie să depășească 650—750°C, căreia îi corespunde un randament al insuflației de aer de 72—62%.

Scanned with OKEN Scanner

Practic, pentru gazogene mari şi mecanizate, în U.R.S.S. se lucrează folosind viteze mari ale insuflaţiei de aer, de 1,5—1,6 m/s, şi reducînd simultan durata acestei faze. În acest caz, în gaz există 16—18% CO_2 şi 3—6% CO, deoarece nu este timp suficient pentru reducerea bioxidului de carbon în oxid de carbon. Se obţine o temperatură care permite suflarea mai intensă de abur (pînă la 0,23—0,26 m/s), cu un grad de descompunere a aburului de 50%.

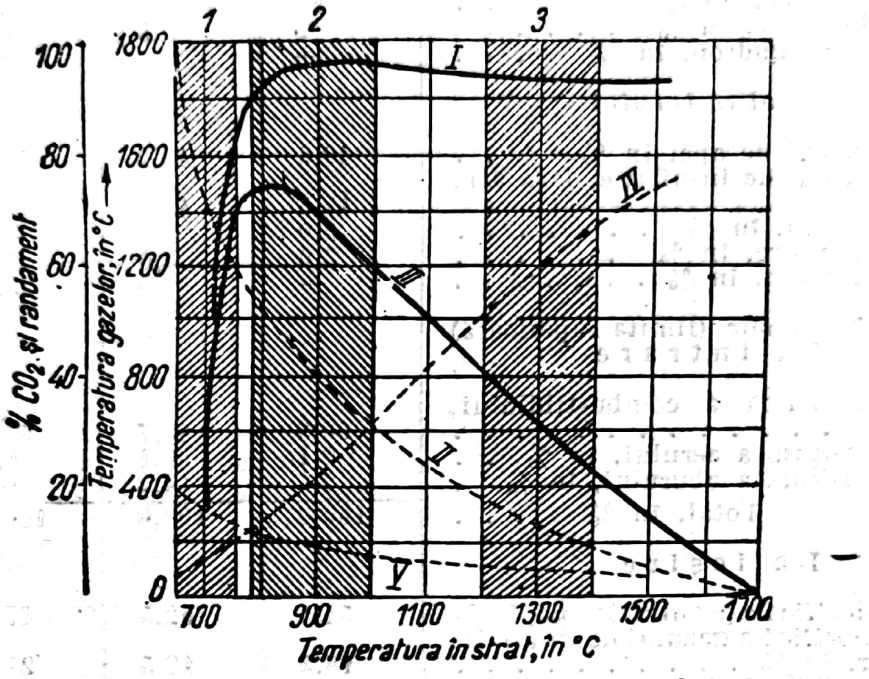


Fig. 28. Caracteristica termotehnică a procesului de fabricaţie a gazului de apă, în raport cu temperatura: *I* — coeficientul economic al insuflaţiei reci (gazificarea) la viteza optimă a aburului, de 0,04 — 0,05m/s; *II* — coeficientul economic al insuflaţiei calde (ardere); *III* — coeficientul economic al procesului; *IV* — temperatura gazelor în insuflaţie de aer (ardere); *V* — conţinutul de bioxid de carbon în insuflaţia caldă (ardere).

Fazele de lucru. Insuflaţia aburului se face alternativ pe la partea inferioară şi pe la partea superioară; o insuflaţie numai pe la partea inferioară răceşte prea mult stratul de jos; o insuflaţie şi pe la partea superioară preîncălzeşte aburul în cursul străbaterii lui prin stratul de cărbuni, înainte de a intra în zona de gazificare, ceea ce egalizează temperatura din strat şi influenţează favorabil gazificarea.

Pentru a asigura o calitate constantă a gazului în diferitele faze ale ciclului de lucru, este necesar ca temperatura stratului de cărbune să nu sufere variaţii; aceasta se reglează prin reducerea la minimum a diferitelor faze.

Durata ciclurilor este de 4 min pentru instalaţiile automate de schimbare a robinetelor cu sertar şi de 6—10 min pentru cele manuale.

Tabela 27 arată împărţirea fazelor, într-un ciclu de şase faze, iar mişcarea curenţilor de gaz se vede în fig. 29.

Faza I. Insuflaţie de aer — serveşte la încălzirea încărcăturii.

Faza II. Insuflaţie cu gaz de apă — serveşte la purificarea gazogenului de resturi de gaz din insuflaţia de aer din faza I. Durata fazei este foarte scurtă; faza II poate lipsi dacă nu se cere un gaz de apă foarte pur.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 27. Împărțirea fazelor, în ciclul de șase faze

Denumirea fazelor și succesiunea lor	Gazogene cu dirijarea automată		Gazogene cu dirijarea manuală			
	norme medii		ciclu de 7 min		ciclu de 6 min	
	s	%	s	%	s	%
Insuflație de aer (încălzirea stratului)	66	27,5	114	27,2	90	25,0
Insuflație cu gaz de apă (clătirea gazogenului)	4	1,7	6	1,4	6	1,7
Gazificare de jos	78	32,5	10	2,4	10	2,8
Gazificare de sus	72	30,0	240	57,1	210	58,3
Gazificare de jos (purjare)	16	6,7	44	10,5	38	10,5
Insuflație cu gaz de aer	4	1,6	6	1,4	6	1,7
Total	240	100,0	420	100,0	360	100,0

Faza III. Gazificarea de jos — servește la obținerea gazului de apă.

Faza IV. Gazificarea de sus — servește la egalizarea temperaturii în stratele de cărbuni și la fabricarea gazului de apă.

Faza V. Gazificarea de jos — servește la evitarea exploziilor din gazogen, întrucît în faza următoare se insuflă aer; în faza V trebuie să se elimine gazul de apă din gazogen.

Faza VI. Insuflație cu gaz de aer — pregătește pentru faza I, următoare. Este o fază scurtă și cu scop pregătitor.

Combustibilii care dau randamentele cele mai bune la gazificare (60—65%) sînt cei lipsiți de materii volatile sau cu un conținut mic în astfel de materii: semicocs, cocs, huile antracitoase și antracit; cărbunii nedegazați în prealabil sînt neeconomici.

Gazul de apă are o putere calorifică mare, deci domeniul său de utilizare este destul de vast; acest gaz este însă prea costisitor. Întrebuințarea sa ca materie primă în industria chimică

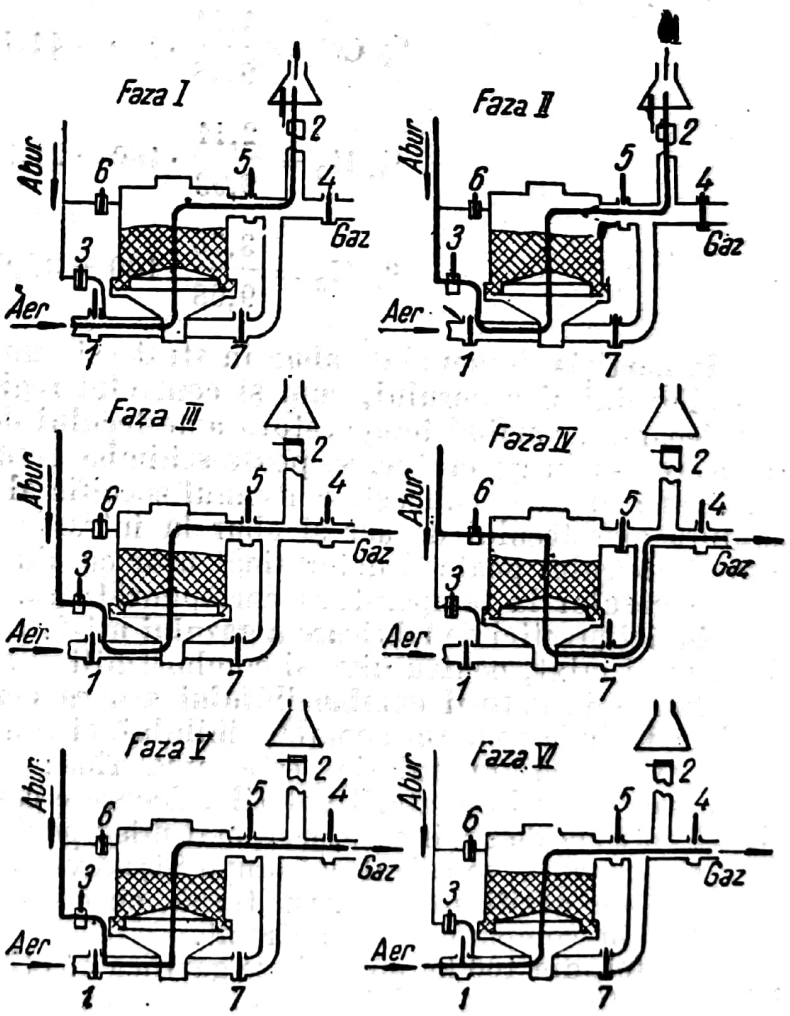


Fig. 29. Schema curenților de gaz în ciclul cu șase faze: *1, 3, 4, 5, 6, 7*, — vane; *2* — ventil.

Scanned with OKEN Scanner

deschide procesului perspective foarte largi: sursă de hidrogen, sinteza amoniacului etc.

γ) **Gazul mixt (gazul de amestec sau gazul de generator).**

Reacţiile de bază şi compoziţia gazului. Înlăturarea inconvenientelor celor două tipuri de gaz, arătate anterior, se pot face, în oarecare măsură, prin insuflaţie concomitentă cu un amestec de aer şi abur. Prezenţa aburului în zona de oxidare are ca efect o preîncălzire a aburului înainte de a intra în zona de gazificare, şi, în acelaşi timp coboară temperatura zonei de oxidare. Gazul format se numeşte gaz mixt (de amestec) sau gaz de generator.

Reacţiile de bază, teoretice, sînt:

$$2C + O_2 + 3{,}76N_2 = 2CO + 3{,}76N_2 + 59\,400 \text{ kcal}, \quad (32)$$

$$C + H_2O = CO + H_2 - 28\,100 \text{ kcal}, \quad (36)$$

Conform acestor reacţii, căldura degajată la arderea a 2 mol carbon poate fi întrebuinţată pentru a reacţiona cu 59 400/28 100 = 2,11 mol apă (vapori); deci, reacţiile însumate vor da:

$2C + O_2 + 3{,}76N_2 + 2{,}11C + 2{,}11H_2O = 4{,}11CO + 2{,}11H_2 + 3{,}76N_2 =$
$= 9{,}98$ mol gaz.

Compoziţia gazului va fi:

$$\%\,CO = \frac{4{,}11}{9{,}98} \cdot 100 = 41{,}19\%;$$

$$\%\,H_2 = \frac{2{,}11}{9{,}98} \cdot 100 = 21{,}14\%;$$

$$\%\,N_2 = \frac{3{,}76}{9{,}98} \cdot 100 = 37{,}67\%.$$

Repartiţia de aer şi de abur în strat este uniformă, iar reglarea introducerii aburului şi a aerului, cum şi controlul regimului de abur se efectuează uşor, deoarece, variind temperatura amestecului de abur cu aer, înainte de introducerea sa în generator, se poate schimba gradul de saturare al aerului cu abur. Deci, dacă se cunoaşte consumul specific al aerului la gazificare şi temperatura amestecului de aer şi abur la intrarea în generator, consumul specific al aburului poate fi determinat uşor cu ajutorul tabelelor care dau umiditatea aerului la temperatura corespunzătoare.

Indici practici de fabricare a gazului mixt. Indicii de gazificare în producţia gazului mixt, pentru diverşi combustibili sovietici, sînt daţi în tabela 28.

Influenţa naturii combustibilului asupra consumului de abur. Consumul de abur depinde de natura combustibilului, şi anume: el creşte dacă este cenuşă multă şi dacă granulaţia este prea fină; el scade pentru combustibilii umezi sau cu multe materii volatile, deoarece cantitatea de reziduu cărbunos, ajunsă în zona de gazificare, este mai mică pentru astfel de combustibili.

Ca exemplu, se calculează (după Şişakov) cantitatea de carbon care ajunge în zona de gazificare, pentru turbă, cu caracteristicile tehnice date în tabela 29, în comparaţie cu antracit.

Astfel, din 100 kg antracit se gazifică efectiv 75,5 kg, iar din 100 kg turbă numai 18,3 kg (calculat la combustibilul cocsificat fără cenuşă); cantitatea de abur va fi corespunzătoare cantităţii de carbon efectiv gazificat şi aflat în cărbunele respectiv, cînd ajunge în zona de gazificare; la 1 kg reziduu cărbunos,

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 28. Indicii medii de gazificare pentru principalii combustibili sovietici, în producția gazului mixt, în gazogene semimecanizate

Indicii	Felul combustibilului				
	Antracit	Huilă de gaz	Cărbune brun	Turbă în bucăți	Lemn despicat
I. *Combustibilul*					
Umiditatea, în %	5	6	19	33	30
Cenușa, în %	11	10	17	5	1
Carbonul, în %	78,5	68,0	46,0	36,0	35,0
Puterea calorifică superioară, în kcal/kg	6 780	6 710	4 420	3 440	3 310
Puterea calorifică inferioară, în kcal/kg	6 695	6 440	4 120	3 050	2 900
Materiile volatile, în %	3	33	26	43	59
Materiile volatile, raportate la masa combustibilă, în %	3,6	29,3	40,6	69,2	85,0
II. *Coeficienții de consum și randamentele specifice*					
Consumul de aer, în m^3N/kg	2,80	2,20	1,40	0,86	0,77
Consumul de abur, în kg/kg	0,32—0,5	0,2—0,3	0,12—0,22	0,07—0,12	0,06—0,07
Temperatura amestecului de aer și abur, în °C	50—57	45—55	45—55	47—52	45—48
Randamentul de gaz uscat la combustibilul de lucru, în m^3N/kg	4,1	3,3	2,0	1,38	1,30
Randamentul de gaz uscat la masa combustibilă, în m^3N/kg	4,9	3,9	3,3	2,22	1,88
III. *Compoziția, puterea calorifică și temperatura gazului*					
Compoziția gazului uscat, în % vol.:					
CO_2	5,5	5,0	5,0	8,0	6,5
H_2S	0,2	0,3	0,2	0,1	0,0
C_mH_n	0,0	0,3	0,2	0,4	0,4
O_2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
CO	27,5	26,5	30,0	28,0	29,0
H_2	13,5	13,5	13,0	15,0	14,0
CH_4	0,5	2,3	2,0	3,0	3,0
N_2	52,6	51,9	49,4	45,3	46,9
Puterea calorifică a gazului, în $kcal/m^3N$:					
a) superioară	1 300	1 480	1 550	1 660	1 660
b) inferioară	1 230	1 390	1 460	1 560	1 560
Temperatura gazului la ieșirea din generator în °C	350—600	520—650	110—330	70—100	70—100
IV. *Pierderile de carbon*					
Conținutul în carbon al zgurii uscate, în %	15	12	12	4	1
Conținutul în carbon al zgurii, antrenat în stare uscată, în %	3,8	4,5	3,0	2,0	1,0
Randamentul de gudron, în %	0,0	3,4	3,0	5,7	9,0

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 28 (continuare)

Indicii	Felul combustibilului				
	Antracit	Huilă de gaz	Cărbune brun	Turbă în bucăţi	Lemn despicat
V. *Bilanţul carbonului*					
Trecut în gaz, în %	94,0	89,0	87,0	86,0	78,0
Trecut în zgură, în %	2,5	2,0	5,0	0,7	0,3
Antrenat la ieşire, în %	3,5	5,0	3,0	1,3	0,5
Trecut în gudron, în %	0,0	4,0	5,0	12,0	21,2
VI. *Intensitatea gazificării*					
Solicitarea în secţiunea transversală a furnalului:					
a) raportată la combustibil în kg/m²·h	200	280	260	360	520
b) raportată la aer, în m³N/m²·h	560	620	365	310	400

Observaţii: 1. Toţi indicii cantitativi se referă la combustibil, cu balastul indicat în tabela 40.
2. Solicitarea în secţiunea transversală a furnalului, puterea calorifică inferioară a gazului, conţinutul în carbon al zgurii şi randamentul termic al gazificării au fost adoptate ca norme industriale ale gazificării; ceilalţi indici, ca parametri tipici de control (Conferinţa C.G.S. din 1940, Harkov).
3. Datele se referă la gazogene moderne având un diametru mai mare de 2 m, cu îndepărtarea mecanică a zgurii.

Tabela 29. Caracteristicile tehnice pentru antracit şi huilă

Caracteristici	Antracit	Turbă
Combustibilul încărcat, în kg	100	100
Pierderile de carbon prin antrenare cu gaz, în kg	$\frac{3,8}{100-5}\cdot 100 \approx 4$	$\frac{2}{100-33}\cdot 100 \sim 3$
Trecut prin zonele de uscare şi de degazare, în kg	100—4=96	100—3=97
Umiditatea combustibilului, în %	5	33
Cenuşă în combustibil, în %	11	5
Materii volatile, în %	3	43
Ajuns în zona de gazificare:		
a) cocs cu cenuşă, în %	$\frac{96\,(100-5-3)}{100} = 88,2$	$\frac{97(100-33-43)}{100} = 23,3$
b) cenuşă în cocs, în %	$\frac{11-0,11\cdot 4}{88,2}\,100 = 11,9$	$\frac{5-0,05\cdot 3}{23,3}\,100 = 20,8$
c) cocs fără cenuşă, în kg	$88,2\cdot 0,881 = 77,7$	$23,3\cdot 0,792 = 18,5$
Pierderile de carbon în zgură, raportate la carbonul din combustibil:		
în %	2,5	0,5
în kg	$78,5\cdot 0,025 = 2$	$36\cdot 0,005 = 0,2$
Cantitatea de carbon (cocs fără cenuşă) efectiv gazificată, în kg	77,5 — 2 = 75,5	18,5 — 0,2 = 18,3

Scanned with OKEN Scanner

considerat fără cenușă, va fi același consum de abur. Consumul de abur este de 0,40—0,63 kg abur/kg carbon ajuns în zona de gazificare.

Dacă este prea multă cenușă și dacă îndepărtarea cenușii nu se face la timp, ceea ce are loc mai ales la gazogenele cu îndepărtare manuală a zgurii, cărbunele se îneacă în zgură și mărește consumul de abur. De asemenea, la gazificarea de cărbuni cu granulație fină, consumul de abur crește, deoarece, la granulație fină, se formează mai ușor zgură decît la gazificarea cărbunilor cu granulație mai mare.

Un consum de abur mai mare decît 0,6 kg/kg carbon provoacă o scădere a puterii calorifice a gazului fabricat, deoarece viteza de formare a hidrogenului este mai mică decît aceea a scăderii procentului de oxid de carbon. Scăderea temperaturii, în zona de gazificare, îngreuiază formarea oxidului de carbon; în zona gazificării, pentru gazul de aer este necesară temperatura de 800°C, iar pentru gazul mixt, circa 500°C.

Căldura sensibilă a gazului, care, în gazogenul pentru gaz de aer, se pierde, este întrebuințată, în producerea gazului mixt, la descompunerea aburului. Dacă se consideră temperatura de 500°C în zona de gazificare a gazului mixt, atunci cantitatea de căldură utilizată la descompunerea aburului este:

$4{,}61\ (800 \cdot 0{,}321 - 500 \cdot 0{,}316) = 460$ kcal/kg cocs, în care: 4,61 reprezintă cantitatea de gaze obținute la 1 kg cocs, cu compoziția: 4% umiditate; 8,1% cenușă; 87,4% C; 0,5% H_2, în generatorul de gaz de aer; 0,321 și 0,316 — căldurile specifice medii ale gazului la 800°C și la 500°C.

Aburul introdus în generator se descompune după reacția (36); deci, excesul de căldură de 460 kcal/kg cocs va descompune:

$$\frac{18}{28\ 100} \cdot 460 = 0{,}291 \text{ kg abur};$$

adică va transforma în gaz:

$$\frac{12}{28\ 100} \cdot 460 = 0{,}196 \text{ kg cocs},$$

de unde va rezulta un supliment de gaz, format din $CO + H_2$, de

$$\frac{22{,}4}{28\ 100} \cdot 460 = 0{,}366 \text{ m}^3\text{N/kg cocs}$$

pentru oxidul de carbon și de aceeași valoare pentru H_2.

Puterea calorifică a gazului va fi:

$$H_g = \frac{1\,082 \cdot 4{,}61 + 3020 \cdot 0{,}366 + 2\,570 \cdot 0{,}366}{4{,}61 + 0{,}366 + 0{,}366} \simeq 1\,300 \text{ kcal/m}^3\text{N}, \qquad (57)$$

1 082 reprezentînd puterea calorifică a gazului de aer, iar 3 020 și 2 570, puterile calorifice ale oxidului de carbon și hidrogenului.

Randamentul specific în gaz va fi:

$$V_g = \frac{4{,}61 + 0{,}366 + 0{,}366}{1 + 0{,}196} = 4{,}6 \text{ m}^3\text{N/kg cărbune}. \qquad (58)$$

În general, puterea calorifică a gazului mixt este de 1 250 kcal/m³N, deoarece se formează și bioxid de carbon.

Scanned with OKEN Scanner

Se înţelege că din întrebuinţarea cărbunilor nedegazaţi rezultă un gaz cu o putere calorifică mărită,

Puterea calorifică variază, practic, între 1 200 şi 1 560 kcal/m³ N, după natura combustibilului.

Randamentul termic al gazificării va fi:

$$\eta_g = \frac{H_g \cdot V_g}{H_c} = \frac{1\,300 \cdot 4{,}6}{8\,137} \cdot 100 = 73{,}6\%. \qquad (59)$$

În tabela 30 sînt date compoziţia şi puterea calorifică a gazului mixt, uscat, pentru diverşi combustibili indigeni.

Tabela 30. Compoziţia gazului mixt pentru unele tipuri de cărbune indigen

Caracteristici	Felul combustibilului		
	Antracit sau cocs	Cărbune din Valea Jiului	Cărbune brun tip Comăneşti şi lignit
Compoziţia gazului fabricat, în % vol.			
CO_2	5—6,5	5—7	5—6
H_2S	0,2	1	1
C_mH_n	—	0,2—0,4	0,1—0,3
O_2	0,2	0,2	0,2
CO	26—29	25—28	25—30
H_2	13—14	12—15	13—16
CH_4	0,3—0,7	1—2,5	1—2,5
N_2	52—53	48—52	48—51
Puterea calorifică inferioară, în kcal/m³N	1 150—1 260	1 280—1 460	1 300—1 460
Producţia specifică de gaz uscat, în m³N/kg	3,2—4,4	3—4	1,5—2,1

La fabricarea gazului mixt se poate întrebuinţa orice fel de combustibil, chiar combustibili inferiori care nu pot fi utilizaţi la fabricarea celorlalte tipuri de gaze de generator, astfel încît acest gaz este cel mai ieftin; obţinerea gazului mixt înlătură dificultatea pe care o prezintă fabricarea gazului de apă, şi anume menţinerea temperaturii necesare în strat; adăugarea de abur la aerul insuflat înlătură necesitatea de a se lucra în două faze, ca la gazul de apă; gazul mixt are o putere colorifică mai mare decît cea a gazului de aer. De asemenea, temperatura în strat fiind mai joasă, uzura materialului refractar şi a gazogenelor este redusă. Zgura rezultată este mai măruntă, iar cărbunele antrenat în zgură poate fi ars mai uşor, ceea ce reduce şi pierderile de combustibil.

Datorită acestor avantaje, fabricarea gazului mixt este cea mai răspîndită. El este întrebuinţat exclusiv drept combustibil şi este foarte indicat pentru motoare cu explozie.

Scanned with OKEN Scanner

b) Comparație între diversele procese de gazificare (din punct de vedere termic și al recuperării pierderilor de căldură)

La calcularea randamentului termic de gazificare se ține seamă de mai mulți factori, care se alătură randamentului termic al gazului fabricat:

— căldura sensibilă a aburului adus la gazificare, al cărui aport este foarte important la fabricarea gazului de apă (9—15% din bilanțul termic general), este mai redus în cazul gazului mixt (1,5—6%), și nul în cazul gazului de aer;

— puterea calorifică a gudronului;

— cantitatea de căldură a gazului produs în faza de insuflație de aer — la fabricarea gazului de apă — în cazul cînd i se dă și acestuia o întrebuințare.

Ca atare, expresia randamentului termic este următoarea:

$$\eta_g = \frac{H_g \cdot V_g + H_{gi} \cdot V_{gi} + H_{gud} \cdot G}{H_{cărb} + q_{abur}}, \qquad (60)$$

în care: H_g este puterea calorifică a gazului fabricat, în kcal/m³N;

V_g — volumul de gaz obținut la 1 kg combustibil gazificat, în m³N/kg;

H_{gi} — puterea calorifică a gazului rezultat din faza de insuflație de aer, la fabricarea gazului de apă, în kcal/m³N;

V_{gi} — volumul respectiv de gaz de insuflație de aer produs, în m³N/kg;

H_{gud} — puterea calorifică a gudronului, în kcal/kg;

G — cantitatea de gudron rezultată din 1 kg combustibil, în kg/kg;

$H_{cărb}$ — puterea calorifică a cărbunelui, în kcal/kg;

q_{abur} — căldura sensibilă a aburului adus la gazificare.

Variația randamentului în diversele procese de gazificare și în raport cu combustibilul întrebuințat este dată în tabela 31.

Tabela 31. Variația randamentului în raport cu combustibilul întrebuințat

Gazul fabricat	Natura combustibilului	Randamentul termic al gazului față de combustibil, în %	Randamentul termic η față de căldura însumată din combustibil și din abur		
			gaz, în %	gaz + gudron, în %	gaz de apă + gaz de insuflație cald, în %
Gaz de apă	Cocs și antracit . .	60	50—55	—	66—73
Gaz de aer	Cocs și antracit . .	73	72	—	—
Gaz mixt	Cocs și antracit . .	80	75	—	—
	Cărbune brun . . .	71	68	71	—
	Turbă	68	66	81	—

Pierderile de căldură pot fi reduse, dacă:

— se întrebuințează căldura sensibilă a gazului fabricat;

— nu se consumă abur în mod inutil la gazificare;

— încărcarea și descărcarea sînt bine reglate;

— combustibilul este pregătit cu grijă.

Scanned with OKEN Scanner

a) Căldura sensibilă a gazului fabricat (care reprezintă 34—37% din căldura totală introdusă în proces) poate fi recuperată prin utilizarea ei la preîncălzirea aerului necesar gazificării; pe această cale se poate introduce şi o cantitate de abur suplimentar în zona de gazificare, care va fi descompus prin temperatura mai înaltă creată de preîncălzirea aerului. Căldura sensibilă a gazului poate fi utilizată şi în evaporatoare, pentru a se obţine abur de joasă presiune (aceasta numai în cazul gazificării combustibililor degazaţi, cînd cantitatea de abur rezultată este suficientă pentru a satisface întregul consum de abur al centralei). Posibilităţile tehnice de recuperare sînt însă foarte mici.

b) Un consum prea mare de abur înseamnă nu numai o utilizare rea a excesului de căldură în zona de gazificare, dar duce şi la obţinerea unui gaz prea umed şi poate îneca generatorul.

c) Păstrarea înălţimii zonelor şi descărcarea regulată a cenuşii constituie o reglare îngrijită a procesului de gazificare; se fabrică, astfel, un gaz omogen şi se utilizează raţional căldura din zona de oxidare.

d) Păstrarea granulaţiei cărbunilor este, de asemenea, un factor important pentru asigurarea uniformităţii procesului de gazificare.

c) Productivitatea gazogenelor

Cantitatea de cărbune gazificată pe metru pătrat de secţiune şi pe oră se defineşte drept *grad de solicitare al gazogenului.*

Productivitatea practică a unui gazogen se exprimă:

1. Prin consumul de combustibil în unitatea de timp:

$$C_{comb} = Sq, \tag{61}$$

în care: C_{comb} este consumul de combustibil al gazogenului, în kg/h;
S — secţiunea transversală a generatorului, în m²;
q — solicitarea gazogenului, adică consumul orar din combustibilul dat, în kg/m² secţiune.

2. Prin cantitatea de gaz fabricată în unitatea de timp:

$$V_g = SV'_g, \tag{62}$$

în care: V_g este volumul gazului fabricat dintr-un combustibil dat, în unitatea de timp, adică productivitatea exprimată în gaz fabricat, în m³N/h;
S — secţiunea transversală a generatorului, în m²;
V'_g — volumul gazului fabricat pe metru pătrat de secţiune, adică solicitarea gazogenului, exprimată în gaz fabricat, în m³N/h.

3. Prin cantitatea de căldură obţinută, în unitatea de timp:

$$Q_g = SqV'_gH_g, \tag{63}$$

în care: Q_g este cantitatea de căldură obţinută în gazul fabricat dintr-un combustibil dat, în kcal/h;
S — secţiune transversală a gazogenului, în m²;
q — solicitarea gazogenului, în kg combustibil/m² secţiune;
V'_g — cantitatea de gaz obţinută din 1 kg combustibil, în m³N/h.
H_g — puterea calorifică a gazului fabricat, în kcal/m³N.

d) Calculul gazogenelor

Pentru a proiecta o instalație de gazificare sînt necesare următoarele date:

1) combustibilul de utilizat cu caracteristicile sale;
2) natura gazului de fabricat;
3) capacitatea cerută, respectiv cantitatea de gaz necesară.

Trebuie determinate:

— caracteristicile gazului fabricat;
— productivitatea instalației;
— consumul de aer și de apă;
— randamentul chimic și termic.

Caracteristicile gazului care va rezulta din fabricație se determină pe cale experimentală (tabela 28 și 36).

Productivitatea generatorului depinde de mărimea și de solicitarea secțiunii sale transversale, cum și de randamentul și de puterea calorifică a gazului. Diametrul variază, în general, de la 0,5—1,5 m pînă la 3,5—5 m.

Dimensiunile curente ale gazogenelor sînt date în tabela 32.

Tabela 32. Dimensiunile curente ale gazogenelor

Diametrul cuvei gazogenului, în m	1,0	1,2	1,6	2,0	2,6	3,0	3,6
Suprafața cuvei, în m²	0,76	1,13	2,01	3,14	5,32	7,07	10,02

Solicitarea depinde de metoda de gazificare, de natura combustibilului și de construcția generatorului. Combustibilii cu multe materii volatile și cu umiditate mare prezintă solicitări mai mari decît combustibilii degazați sau cu puține materii volatile, deoarece în zona de gazificare ajunge numai materialul degazat în zonele superioare. Acestea reies din tabela 33.

Tabela 33. Solicitarea gazogenului în raport cu natura combustibilului

Solicitarea secțiunii gazogenului, în kg/m²·h	Antracit, în kg	Cărbune brun, în kg	Turbă, în kg	Lemn despicat, în kg
Combustibilul de lucru	200	260	400	500
Reziduul combustibil după zona de degazare	180	150	95	60

Din tabelă rezultă că, de exemplu, din lemn, în zona de gazificare intră (60 kg) de trei ori mai puțin cărbune decît din antracit (180 kg), deși încărcarea se face cu 2,5 ori mai mult lemn (500 kg) decît antracit (200 kg). Solicitarea, deci, poate fi mărită la lemn de trei ori, ceea ce ar echivala cu o încărcătură de 1 500 kg/m²·h.

Tabela 34 indică intensitatea procesului de gazificare și productivitatea gazogenelor moderne admise în U.R.S.S., pentru cele trei feluri de gaze.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 34. Intensitatea procesului de gazificare (solicitare) şi productivitatea gazogenelor moderne semimecanizate

Metoda de gazificare şi felul combustibilului	Intensitatea procesului			Productivitatea generatorului, în m^3N/h
	după combustibil, în $kg/m^2 \cdot h$	după gaz, în $m^3N/m^2 \cdot h$	după căldură, în mii $kcal/m^2 \cdot h$	
I. *Gaz de aer*				
Cocs	1 000—1 250	3 500—4 500	3 600—4 500	6 000—7 500
II. *Gaz de apă*				
Cocs	400—450	600—700	1 500—1 700	6 000—7 000
III. *Gaz mixt*				
Cocs	160—200	500—650	650—850	3 700—4 600
Antracit	160—200	670—850	800—1 000	5 000—5 500
Huilă	240—280	800—900	1 100—1 300	5 700—6 500
Cărbune brun	240—260	500—550	700—800	3 600—4 000
Turbă în bucăţi (umiditate 30%)	340—360	470—500	700—800	3 400—3 700
Lemn (umiditate 30%)	480—520	600—700	1 000—1 100	4 500—5 000

e) Combustibili întrebuinţaţi la gazificare

Zonele proceselor care au loc în generator sînt următoarele, în ordinea de succesiune, de jos în sus: *zona de oxidare*, în care au loc reacţiile de oxidare, exoterme; *zona de reducere*, în care au loc reacţiile chimice de reducere şi schimbul de căldură; *zona de degazare*, în care au loc descompunerea termică pirogonetică şi schimbul de căldură; *zona de uscare*, în care are loc numai schimbul de căldură.

Alunecarea de sus în jos a combustibilului este însoţită de o schimbare necontenită a compoziţiei combustibililor, atît chimică — compoziţia elementară şi structurală —, cît şi mecanică-dimensională şi a formei. Pentru funcţionare normală trebuie să se asigure contactul, pe o durată suficient de lungă, dintre gaze şi particulele de combustibil, cum şi repartiţia uniformă a curentului de gaze pe secţiunea transversală a generatorului.

Durata lungă se asigură prin grosimea corespunzătoare a stratului şi prin viteza de alunecare a cărbunilor, legată de viteza curentului de gaze. Deşi o viteză mărită a curentului de gaze este favorabilă, nu trebuie neglijat faptul că, din cauza relei conductivităţi termice a cărbunilor, la particulele prea mari se anulează viteza mărită a curentului de gaz, iar cărbunele trebuie să rămînă mai mult timp în primele două zone superioare.

De asemenea, umiditatea mărită şi materiile volatile necesită mărirea înălţimii zonei de uscare şi a celei de degazare, astfel încît, în zona de gazificare, să se asigure numai intrarea semicocsului. Aceasta va împiedica răcirea zonei de gazificare, cum şi cracarea gudronului.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, practic:

a) zona de uscare, care este de circa 100 mm pentru antracit și cărbuni fără umiditate, ajunge pînă la 3 000 mm pentru turbă (bucăți mari, cu 40—45% umiditate);

b) zona de degazare depinde de cantitatea de materii volatile conținute în combustibil; ea variază între 300 și 2 000 mm;

c) zona de gazificare primește un combustibil oarecum constant, dar de reactivitate deosebită și de granulație deosebită; ea variază între 200 și 500 mm.

Temperatura mărită favorizează gazificarea.

Înălțimea totală a stratului de cărbune, inclusiv zona de zgură de 100 mm, variază între 500—800 mm și 4 000—6 000 mm. Înălțimea încărcăturilor, stabilită pentru cărbunii sovietici, este:

	mm
Antracit AM și AS	800— 900
Antracit AZ	500— 600
Huilă de gaz	800— 900
Cărbune brun	1 800—2 000
Turbă	3 000—6 000

Pentru ca procesele să se desfășoare omogen în zonele generatorului, se impune o granulație uniformă a combustibilului. Aceasta duce la o rostogolire uniformă în alunecare și ajută la menținerea unei presiuni hidrostatice uniforme.

Limitele dovedite bune sînt:

cărbune brun	25—70 mm și 25—100 mm
huilă	10—25 mm și 10—75 mm
antracit și cocs	6—12 mm și 13—25 mm

În gazogene care produc gaz de apă din cocs se utilizează cocs de 25—100 mm.

Elementele de clasificare a cărbunilor se referă la proprietatea lor de a se aglutina (aglomera) și de a produce gudron.

Pe baza acestor indici, combustibilii pot fi împărțiți în patru grupe (v. tabelele 35 și 36):

Grupa I. Combustibili neaglutinanți la încălzire, care nu produc gudron.

Grupa II. Combustibili aglutinanți, care produc gudron.

Grupa III. Combustibili neaglutinanți, care produc gudron.

Grupa IV. Combustibili neaglutinanți, care produc gudron și ape bogate în acid acetic.

Considerînd că în zona de gazificare ajunge numai materialul degazat, rezultă că:

a) solicitarea secțiunii gazogenului este cu atît mai mare, cu cît combustibilul este mai bogat în umiditate și în materii volatile;

b) înălțimea patului de cărbune este cu atît mai mare, cu cît combustibilul este mai bogat în materii volatile și, mai ales, în umiditate;

c) cantitatea de gaz uscat, obținută din 1 kg combustibil, este cu atît mai mare, cu cît combustibilul este mai bogat în carbon fix, adică în carbonul care ajunge în zona de gazificare;

d) puterea calorifică a gazului este cu atît mai mare, cu cît combustibilul este mai bogat în materii volatile;

e) combustibilii care au materii volatile dau un gaz care va conține și hidrocarburi nesaturate și metan.

În ce privește consumul de aer și de abur, acesta este mai mare pentru combustibilii din grupa I și II și devine din ce în ce mai mic pentru grupele următoare, în care intră combustibili bogați în umiditate.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 35. Indicii de exploatare pentru gazificarea

Grupa combustibilului	Caracteristica grupei	Denumirea combustibilului	Balastul combustibilului: umiditate, în %	Balastul combustibilului: cenuşă, în %
I	Combustibil neaglutinant, care nu produce gudron	Antracit de Donet AK . .	5	5
		Antracit de Donet AM . . .	5	11
		Antracit de Donet AS . .	6	12
		Antracit de Donet AZ . .	6	18
		Mărunţiş de cocs	16	16
II	Combustibil aglutinant, care produce gudron-huile.	Cărbune de Donet	6	10
		Cărbune de Lisiceansk . .	12	11
		Cărbune de Prokopievsk . .	6	8
		Cărbune de Ceremhovo . .	10	13
III	Combustibil neaglutinant, care produce gudron-cărbuni bruni.	Cărbune de Celeabinsk . .	19	17
		Cărbune de lîngă Moscova .	33	17
		Cărbune de Raicihinsk . .	36	6
		Cărbune de Şoptîkul . . .	19	19
		Cărbune de Lengherov . .	22	13
IV	Combustibil neaglutinant, care produce gudron şi acizi graşi (acid acetic etc.)	Turbă tăiată în forme cu maşina	33	5
		Hidroturbă	33	8
		Lemn (surcele)	30	1

Observaţii: 1. Compoziţia gazului şi producţia specifică sînt date în tabela 36.
2. Randamentul de gizificare este indicat fără a se ţine seamă de gudron.

Scanned with OKEN Scanner

unor combustibili în gazogene semimecanizate

Normele industriale de gazificare				Mărimile regimului de exploatare		
Solicitarea secțiunii cuvei, în kg/m²·h	Antrenarea combustibilului, în %	Combustibil în zgură, în %	Randamentul gazificării η în %	Temperatura amestecului de abur și aer t_{am} în °C	Consumul specific de aer la 1 kg combustibil V_{aer}, în m³N/kg	Înălțimea stratului L, în mm
180—200	3,8	15	77	50—55	2,92	1 200
180—200	3,8	15	76	50—55	2,80	1 000
180—200	4,0	15	75	55—58	2,64	900
120—150	5,0	20	70	58—62	2,41	900
160—200	5,0	15	74	55—58	2,22	1 000
240—280	4,5	12	72	45—55	2,20	1 000
190—220	5,0	10	72	55—62	1,80	1 500
200—220	—	11	72	46—50	—	1 000
200—220	—	10	—	55—60	—	1 000
350—400	3,0	12	70	45—55	1,10	2 500
200—230	3,0	15	60	60—50	0,80	2 500
230—250	7,0	12	71	45—50	1,10	2 500
230—250	5,0	12	71	55—60	1,20	2 000
230—250	5,0	12	72	55—60	1,10	2 400
340—360	2,0	4	70	50—52	0,86	6 500
320—340	2,0	4	68	50—52	0,77	6 500
420—520	1,0	4	67	45—48	0,70	5 000

Tabela 36. Compoziţia gazului de gazogen şi producţia lui specifică

Grupa combustibilului	Caracteristica grupei	Denumirea combustibilului	Puterea calorifică inferioară a gazului uscat H_i, în kcal/m³N	Compoziţia	
				CO_2	H_2S
I	Combustibil neaglutinant, care nu produce gudron	Antracit de Donet AK . .	1 240—1 260	5,0	0,1
		Antracit de Donet AM . .	1 220—1 240	5,5	0,7
		Antracit de Donet AS . .	1 220—1 240	6,0	0,20
		Antracit de Donet AZ . .	1 170—1 180	6,5	0,10
		Mărunţiş de cocs	1 240—1 260	5,0	0,20
II	Combustibil aglutinant, care produce gudron	Cărbune de Donet	1 390—1 420	5,0	0,30
		Cărbune de Lisiceansk .	1 430—1 460	7,0	1,00
		Cărbune de Prokopievsk . .	1 280—1 300	5,0	0,00
		Cărbune de Ceremhovo . .	1 450—1 460	7,0	0,10
III	Combustibil neaglutinant, care produce gudron	Cărbune de Celeabinsk . .	1 440—1 470	5,0	0,20
		Cărbune de lîngă Moscova	1 400—1 420	6,5	1,20
		Cărbune de Racihinsk . .	1 400—1 420	5,0	0,10
		Cărbune de Şoptîkul . . .	1 400—1 450	6,0	0,10
		Cărbune de Lengherov . .	1 400—1 450	7,5	0,30
IV	Combustibil neaglutinant, care produce gudron şi acizi graşi	Turbă tăiată în forme cu maşina	1 540—1 560	8,0	0,06
		Hidroturbă	1 470—1 490	8,0	0,06
		Lemn (surcele)	1 540—1 560	6,5	0,00

Scanned with OKEN Scanner

pentru unii combustibili sovietici, în gazogene semimecanizate

gazului, în %						Producția specifică		Bilanțul pentru carbon al combustibilului, în % greutate			
C_mH_n	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2	a gazului uscat la 1 kg combustibil, $V_{g\,us}$, în m³/kg	a gudronului la 1 kg combustibil, în %	în gaz	în zgură	în partea antrenată	în gudron
—	0,2	28,5	13,0	0,5	52,7	4,4	—	95	1,5	3,5	0
—	0,2	27,5	13,5	0,5	52,63	4,2	—	93,5	3,0	3,5	0
—	0,2	27,0	14,5	0,6	52,0	4,0	—	93,0	3,0	4,0	0
—	0,2	26,0	14,0	0,3	52,9	3,6	—	89,3	6,3	4,4	0
—	0,2	28,5	13,0	0,7	52,4	3,2	—	91	3,5	5,5	0
0,30	0,2	26,5	13,5	2,3	51,9	3,3	3,4	89	2	5	4
0,30	0,2	25,0	15,0	2,5	49,0	2,8	3,6	89	1	5	5
0,20	0,2	28,0	12,6	1,3	52,7	4,0	—	—	—	—	—
0,40	0,2	25,5	15,5	2,6	48,7	—	—	—	—	—	—
0,20	0,2	29,0	13,0	2,0	50,4	2,1	3,0	82	5	3	10
0,30	0,2	25,0	14,0	2,2	50,6	2,1	4,0	74	9	6	11
0,10	0,2	30,5	14,0	1,3	48,8	1,7	0,7	84	2	13	1
0,20	0,2	28,0	15,5	2,0	48,0	2,0	2,0	85	6	6	3
0,20	0,2	27,0	16,0	1,5	47,3	2,1	2,0	88	4	5	3
0,40	0,2	28,0	15,0	3,0	45,34	1,38	5,7	86	0,5	1,0	12,0
0,40	0,2	27,5	15,0	2,5	46,34	1,34	5,0	86	1,0	1,0	12,5
0,40	0,2	29,0	14,0	3,0	46,9	1,30	9,0	78,5	0,3	1,0	21,2

Scanned with OKEN Scanner

CONSTRUCŢIA GAZOGENELOR

a) Clasificarea gazogenelor

Cantitatea şi calitatea gazului fabricat depinde de: alimentarea regulată cu combustibil, distribuţia corectă a zonelor de lucru, evacuarea corespunzătoare a zgurii şi repartiţia uniformă a agentului de gazificare.

Există gazogene fără grătar şi gazogene cu grătar.

O clasificare a gazogenelor ţine seamă de grătar, deoarece particularităţile grătarului determină construcţia gazogenului şi productivitatea lui.

În general, se pot considera trei grupe de gazogene cu grătar, şi anume: gazogene manuale (cu grătar fix), gazogene semimecanizate (cu grătar rotativ) şi gazogene mecanizate (cu grătar rotativ şi amestecarea mecanică a cărbunelui).

Gazogenele semimecanizate au grătarul construit pentru evacuarea mecanică a zgurii, celelalte operaţii fiind manuale; gazogenele mecanizate, pe lîngă evacuarea mecanică a zgurii, sînt încărcate mecanic şi, uneori, sînt prevăzute şi cu o amestecare mecanică a stratului de cărbune.

Clasificarea gazogenelor se poate face şi după tipul de gaz fabricat, după agentul de gazificare, după natura combustibilului utilizat (gazogene pentru cocs sau pentru cărbune nedegazat); de asemenea, după felul cum va lucra gazogenul (prin aspiraţie sau prin insuflaţie sub presiune), sau după felul cum urmează să fie epurat gazul etc.

α) **Gazogene fără grătar.** În gazogene, dacă punctul de fuziune al cenuşii este prea jos, cenuşa începe să se topească. De aceea, se caută să se răcească zgura formată, pentru a împiedica topirea care ar îngreuia evacuarea ei. Dacă însă, dimpotrivă, prin mărirea temperaturii, toată zgura este lichefiată, atunci gazogenul poate fi lipsit de grătar şi evacuarea zgurii se poate face numai în stare lichidă.

Gazogenele fără grătar sînt mai înguste la partea inferioară (fig. 30). Ele sînt construite dintr-un furnal de cărămidă refractară, învelit într-o manta

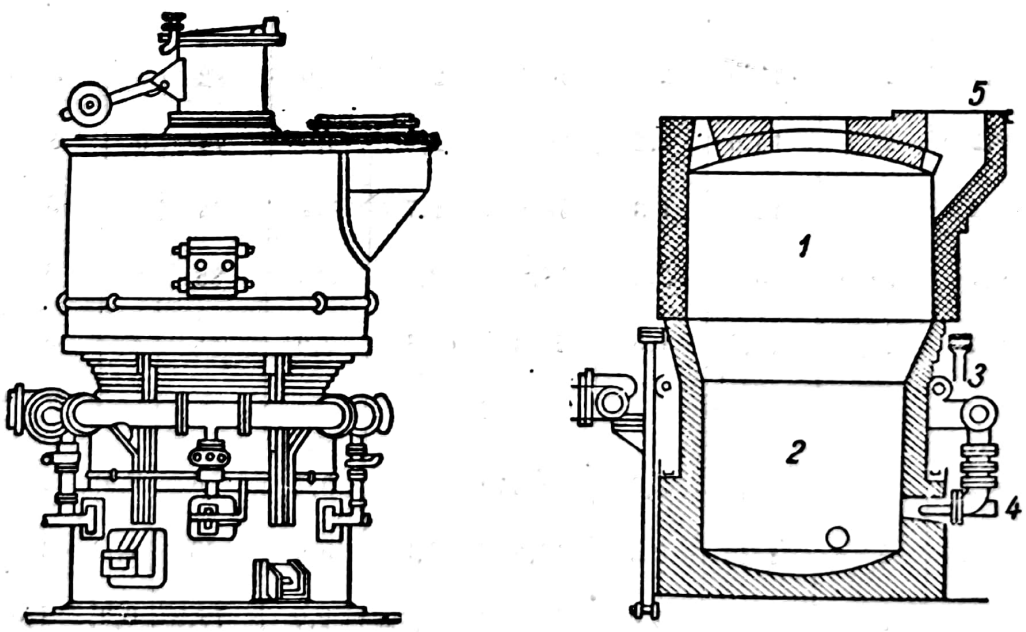


Fig. 30. Gazogen cu evacuare de zgură lichidă:
1 — furnal; *2* — vatră; *3* — conductă inelară de aer; *4* — guri de vînt; *5* — racord de evacuare a gazului.

metalică. Partea îngustă a furnalului reprezintă vatra, a cărei podea este de asemenea din material refractar.

La partea de jos a vetrei sînt două orificii, unul pentru scurgerea zgurii lichide, celălalt pentru scurgerea fontei topite, rezultate din oxizii de fier din cenușa cărbunilor. Aerul este introdus, uneori preîncălzit la 250—300°C, prin guri de vînt în vatră. Gazul produs se evacuează printr-un racord de evacuare.

Pentru topirea zgurii se introduce un fondant, de exemplu zgura de la cuptoarele Martin, var etc. (gazogenul lucrează, deci, ca un furnal siderurgic de mică înălțime).

Indicii de gazificare ai unui astfel de generator sînt dați în tabela 37.

Randamentul termic al gazificării este

$$\eta_g = \frac{72{,}0}{99{,}1} \cdot 100 = 72{,}6\%.$$

β) **Gazogene manuale (cu grătar fix).** Aceste gazogene sînt folosite numai la instalații mici, singurele care pot fi deservite manual.

Grătarul suportă combustibilul și primește insuflația. Sub grătar se găsește fundul generatorului, care este, de obicei, o baie de beton, cu apă, și care asigură închiderea hidraulică.

După particularitățile de construcție a grătarului, gazogenele cu grătare fixe pot fi clasificate în următoarele categorii:

— gazogene cu grătar plan — orizontal sau înclinat;
— gazogene cu grătar în trepte;
— gazogene cu grătar conic în formă de căciulă;
— gazogene cu grătar rotund și cu capac de insuflație.

Sub grătar se găsește cenușarul, care servește și drept cameră de insuflație, dat fiind că pe aici se face aspirarea aerului. Asigurarea aspirării se face fie prin tirajul coșului adaptat la instalația care întrebuințează gazul de generator (deci, gazogen cu autoinsuflație), fie prin aspirarea forțată, prin intermediul unui exhaustor, sau prin aspirarea provocată de cilindrul unui motor cu explozie.

Dacă se lucrează cu aer sub presiune, camera de insuflație trebuie să fie închisă. Camerele deschise pot fi curățite de zgură și de cenușă, fără oprire.

Gazogene cu grătar plan. Gazogenele de acest tip (fig. 31) sînt, de obicei, cu aspirație; se folosesc pentru fabricarea de gaz mixt consumat la motoarele cu explozie.

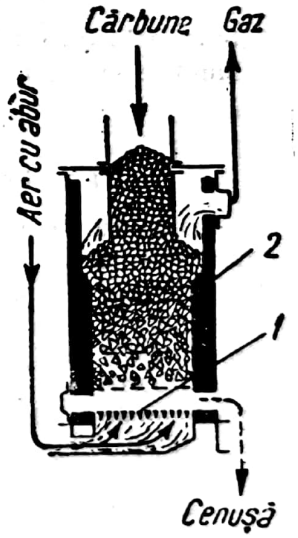


Fig. 31. Schema unui gazogen cu grătar plan.

În principiu, orice generator cu aspirație poate fi transformat într-un generator care lucrează sub presiune. Trimiterea aerului sub presiune se face printr-un ventilator; în acest caz, cenușarul este închis cu un registru care poate fi ridicat la curățire. Trimiterea de aer sub presiune permite intensificarea procesului de gazificare.

Gazogene cu grătar în trepte. La acest tip de gazogen (fig. 32), grătarul este înclinat și construit din trepte de fontă, cu lățimea de 250—300 mm și cu grosimea de 20 mm. Cărbunii coboară, prin cădere proprie; înălțimea stratului este limitată de un perete. Aerul are acces prin spațiile libere dintre trepte și tot pe acolo se scoate zgura.

Tabela 37. Indicii de gazificare ai cocsului 1) într-un generator de gaz, cu îndepărtarea zgurii în stare lichidă (diametrul vetrei 1,6 m)

Indici	Mărimea
Consum de cărbune (cocs) în 24 h, în t	30
Adaosul de fondant la cocs, în %	17,7
Zgura obţinută, în %	18
Fonta obţinută, în %	32
Temperatura aerului suflat la gurile de vînt, în °C	55
Temperatura gazului de ieşire, în °C	800
Randamentul în gaz, în m^3N/kg	4,65
Compoziţia gazului, în %:	
CO_2	0,6
CO	33,4
CH_4	0,5
H_2	0,9
N_2	64,6
Puterea calorifică a gazului, în kcal/m^3N	1 082
Impurităţile în gaz, în g/m^3N:	
H_2S	0,39
umiditate	7,9
praf	5,3
Bilanţul termic	
I n t r a r e	
Puterea calorifică a cocsului, în %	99,1
Căldura sensibilă a aerului insuflat, în %	0,9
Total, în %	100,0
I e ş i r e	
Puterea calorifică a gazului, în %	72,0
Căldura sensibilă a gazului umed, în %	18,4
Pierderile de căldură prin praf, în %	1,2
Pierderile de căldură prin zgură şi fontă, în %	1,5
Pierderile de căldură la încălzirea apei de răcire, în gurile de vînt şi în vatră, în %	3,8
Pierderile de căldură în mediul înconjurător şi pierderile neobservate (prin diferenţă), în %	3,1
Total, în %	100,0

1) A fost gazificat cocs cu compoziţia: 4,0% umiditate, 8,1% cenuşă, 87,4% C, 0,5% H_2.

Productivitatea acestui generator este mică; el nu poate funcţiona decît cu huilă neaglutinantă.

Gazogene cu grătar conic în formă de căciulă. La aceste gazogene (fig. 33), mantaua de oţel exterioară intră, la partea inferioară, într-o baie de beton, astfel încît asigură închiderea hidraulică. Jos se găseşte un grătar format din două plăci de fontă aşezate în unghi. Aerul este suflat sub grătar. Îndepărtarea

zgurii se face manual, fără oprirea generatorului, după nevoie. Pierderile de combustibil în zgură sînt mari, iar zonele se delimitează greu.

Gazogene cu grătar rotund și cu capac de insuflație. La aceste gazogene (fig. 34), insuflația se face în partea centrală a gazogenului. Pereții gazogenului sînt mai înguști jos și formează închiderea hidraulică. Zgura cade în baia de beton, unde se răcește, și este îndepărtată manual, fără oprirea gazogenului.

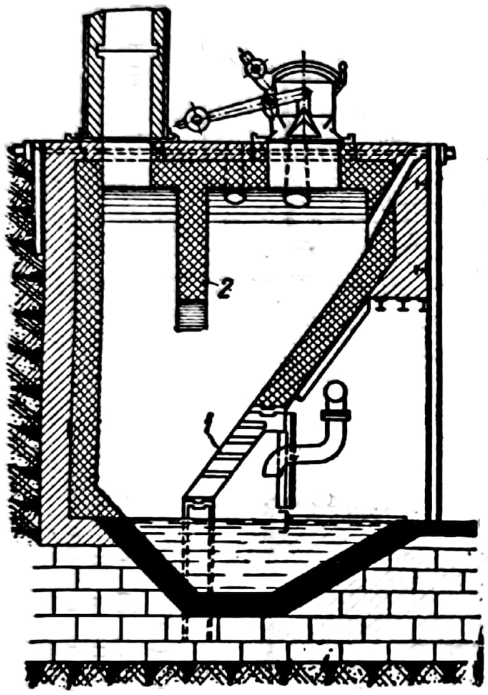


Fig. 32. Schema unui gazogen cu grătar în trepte:
1 — grătar *2* — perete

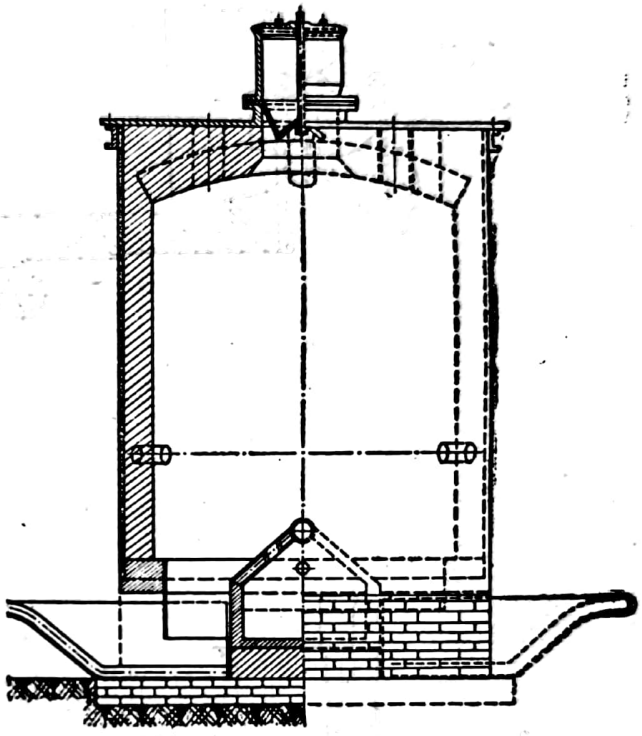


Fig. 33. Gazogen cu grătar conic în formă de căciulă.

Grătarul este format din 1—3 conuri suprapuse. Aerul este împins în tubul de insuflație, în interstițiul dintre acest tub și conul inferior, astfel încît intră lateral sau prin trepte speciale laterale, situate în peretele generatorului, aproximativ la nivelul marginii conului de jos. Zgura de pe pereți poate fi îndepărtată prin răcire obișnuită, introducîndu-se abur, prin duzele de aer, în locul aerului. Orificiile de la capac și din pereții laterali servesc la amestecarea cărbunilor. Aerul vine printr-o conductă de la ventilator, iar aburul, prin altă conductă. Acest tip de generator este foarte răspîndit, fiind superior tipurilor descrise anterior. El lucrează cu huilă.

În principiu, orice gazogen poate fi transformat dintr-un gazogen cu autoinsuflație — adică prin aspirație — într-un gazogen care lucrează sub presiune, prin manevrarea unui oblon care închide sau deschide accesul aerului.

În fig. 35 este reprezentat pentru exemplificare oblonul și modul cum acesta poate fi manevrat pentru a permite accesul de aer sau pentru a izola de contactul de aer, și alimentarea cu aer prin insuflație.

O închidere hidraulică asigură izolarea de contactul cu aer, în cazul cînd se lucrează sub presiune.

Scanned with OKEN Scanner

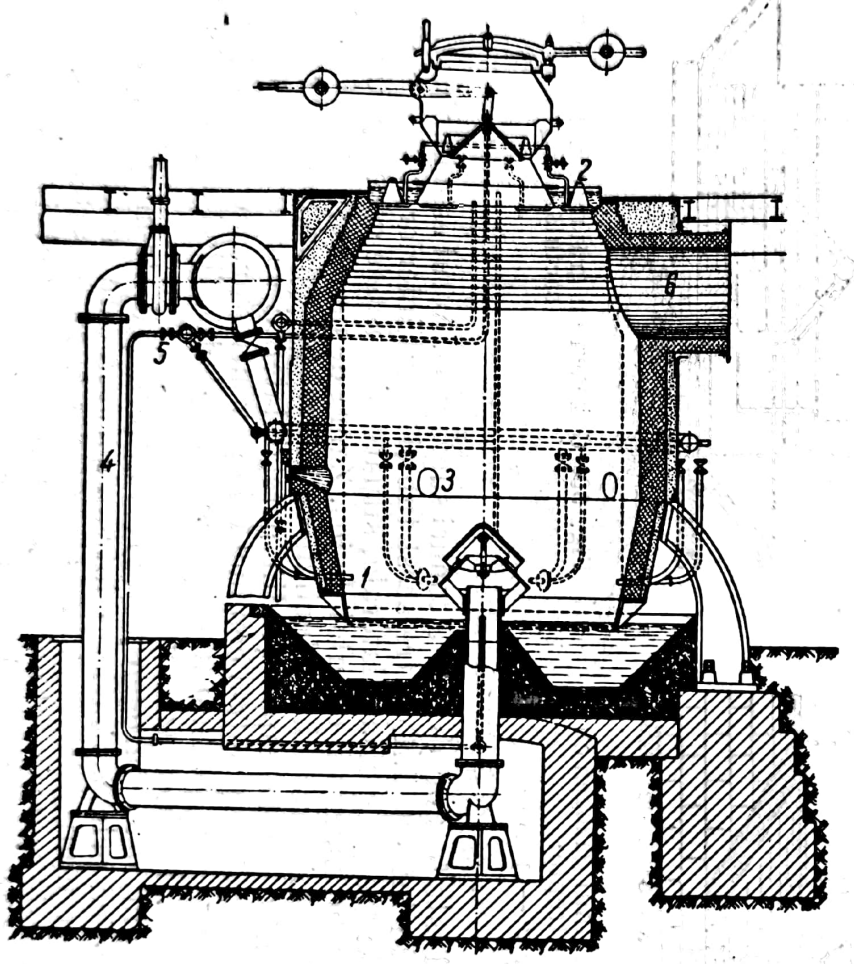


Fig. 34. Gazogen cu capac de insuflaţie:
1 — duze pentru aer; *2* — orificiu de amestecare, în capac; *3* — orificiu de amestecare în pereţi; *4* — conductă de aer; *5* — conductă de abur; *6* — racord de evacuare a gazului.

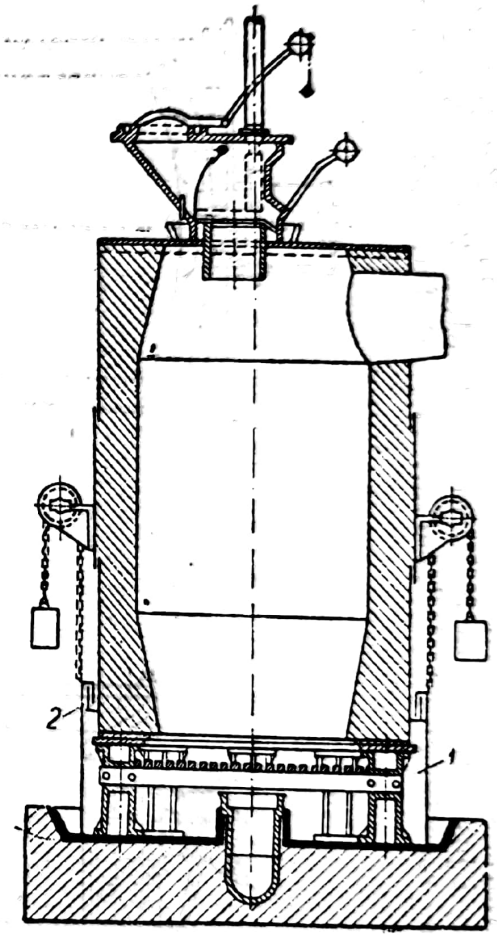


Fig. 35. Gazogen cu alimentare de aer prin insuflaţie:
1 — oblon; *2* — închidere hidraulică.

Apa din baia de sub generator alimentează gazogenul cu o cantitate oarecare de abur. Aerul este trimis, sub presiune, cu ajutorul unui ventilator, prin intermediul unui tub care trece prin baia de beton, sub grătar.

Lucrul sub presiune mărește solicitarea furnalului.

Gazogene semimecanizate (cu grătare rotative). În cazul instalațiilor mari și al întrebuințării cărbunilor cu multă cenușă, evacuarea zgurii se face cu ajutorul unui grătar rotativ. Capacitatea gazogenelor cu grătar rotativ este de 1,5—2,5 ori mai mare decît cea a gazogenelor cu grătar fix, iar calitatea gazului și randamentul sînt superioare.

Gazogenele cu evacuare mecanică a zgurii au un grătar de fontă, fixat pe fundul gazogenului, care este pus în mișcare de rotație printr-un mecanism cu șurub fără sfîrșit (fig. 36).

Baia se rotește o dată cu grătarul.

Grătarul este construit excentric. Un registru asigură închiderea hidraulică iar un raclor — fier lat — distribuie și evacuează cenușa din baie.

Gazogene mecanizate. Acestea au grătarul rotativ; evacuarea zgurii, dar și încărcarea cărbunelui, este mecanică. Amestecarea stratului de cărbune în adîncime se face manual pentru toate gazogenele, fie semimecanizate, fie mecanizate.

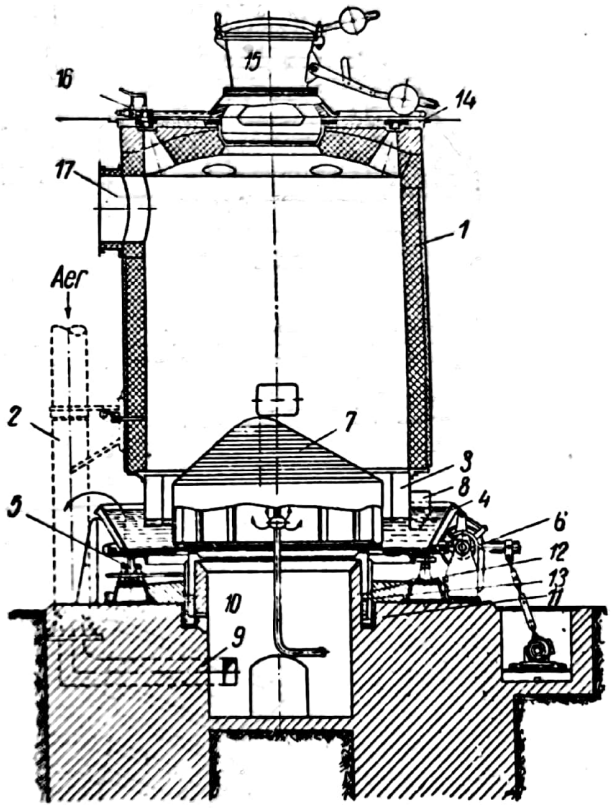


Fig. 36. Gazogen cu grătar rotativ:
1 — cuva gazogenului; *2* — coloane de sprijin; *3* — perdea (oblon); *4* — baia; *5* — suporturi mobile pentru baie; *6* — transmisia; *7* — grătar; *8* — raclor pentru zgură; *9* — conductă de aer; *10* — camera de insuflație; *11* — închidere hidraulică; *12* — perdeaua închiderii hidraulice; *13* — canal inelar cu apă; *14* — capac metalic; *15* — cutia de încărcare; *16* — orificii de amestecare; *17* — racord de evacuare a gazului.

b) Elementele constitutive ale gazogenului cu grătar rotativ

α) **Furnalul (cuva).** Furnalul unui gazogen se construiește, în general, cu secțiune circulară, din cărămidă de șamotă, cu grosimea de circa 250 mm. La exterior are o manta de tablă de oțel cu grosimea de 6—10 mm, înzestrată cu armătura necesară pentru reparații, curățire, pornire, evacuarea gazului etc. Partea superioară este înzestrată cu un capac de încărcare.

Furnalul se sprijină pe patru coloane de oțel sau de fontă, cu ajutorul consolelor fixate pe manta.

În zona temperaturilor înalte, pentru a evita lipirea zgurii topite pe pereți, mantaua este echipată cu o cămașă cu abur și apă, care servește, în același timp, și ca sursă de abur.

Înălțimea unui furnal este determinată de combustibilul utilizat, și anume: circa 1,2 m pentru antracit și huile, pînă la 2—3 m pentru cărbunii bruni, și circa 5—6 m pentru turbă și lemn.

Amestecarea în adîncime se face manual, cu o bară de oțel; ea se realizează în bune condiții numai pentru cele mai puțin înalte.

Scanned with OKEN Scanner

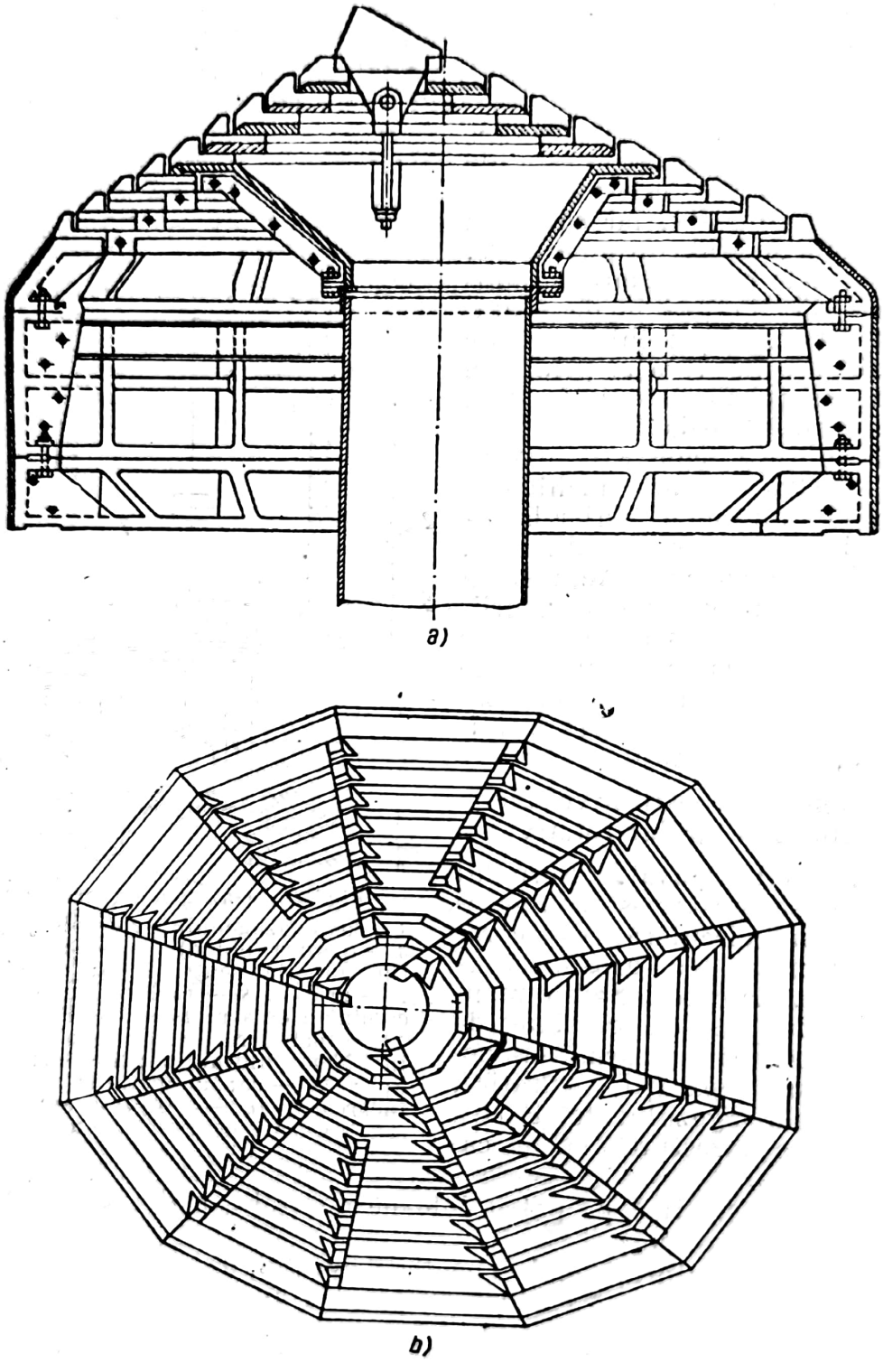


Fig. 37. Grătar rotativ pentru insuflaţie difuză:
a — secţiune verticală; *b* — secţiune plană.

Scanned with OKEN Scanner

Diametrul furnalului, în general, este de 1—3,6 m.

β) **Grătarul**. Grătarul, pe lîngă rolul de evacuare a cenuşii şi de repartiţie a aerului, are şi rolul de a sfărîma zgura.

După modul de repartiţie a aerului, grătarele se clasifică în: grătare pentru insuflaţie difuză, pentru insuflaţie periferică şi pentru insuflaţie centrală.

Grătarul pentru insuflaţie difuză (fig. 37) este alcătuit din mai multe grătare, separate, suprapuse, formînd o piramidă poliedrică, acoperită cu un capac. Aerul intră prin interstiţiile dintre grătare şi se repartizează pe întreaga secţiune a gazogenului. Admisia aerului se face, atît prin centru, cît şi periferic. Poziţia excentrică a capacului şi proeminenţele uşurează sfărîmarea şi îndepărtarea zgurii în timpul rotaţiei grătarului, cenuşa fiind în continuă mişcare. Viteza de rotaţie a grătarului variază între 0,1 şi 1 rot/h.

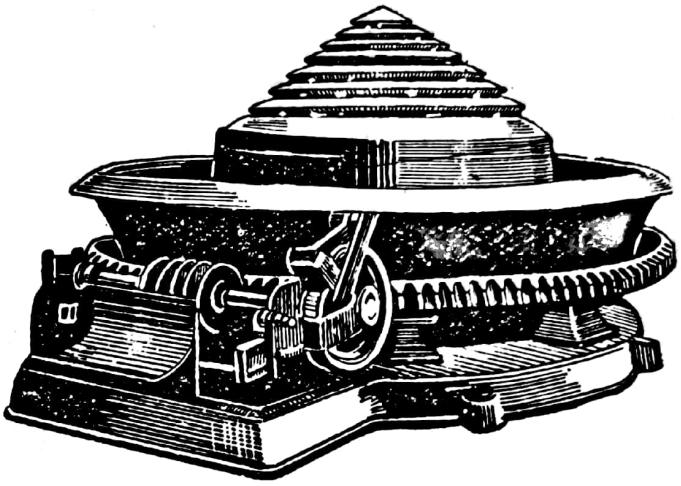


Fig. 38. Grătar conic.

Grătarul poate avea, la unele construcţii, şi o formă conică (fig. 38), fără să fie înzestrat cu proeminenţele care sfărîmă zgura şi provoacă coborîrea ei; zgura coboară numai sub acţiunea greutăţii încărcăturii cărbunilor şi a rotirii. El poate fi construit excentric sau nu.

Astfel de grătare se recomandă pentru combustibili cu cenuşă puţină şi care nu formează zgură.

În U.R.S.S. este răspîndit grătarul Ghiprogastroprom (fig. 39), format din patru grătare suprapuse şi acoperite cu un capac. Poziţia asimetrică şi prezenţa a opt ghiare în formă de seceră fac ca aceste gătare să fărîme şi să îndepărteze zgura.

Grătarul pentru insuflaţie periferică (fig. 40) este mai puţin răspîndit. Aerul trece, în special, la periferia gazogenului şi prezintă avantajul că produce o ardere mai bună a particulelor de cărbune din zgură.

Grătarul are forma unei stele cu patru colţuri şi este aşezat pe un suport emisferic. Un astfel de grătar asigură o bună ardere a zgurii, dar nu poate funcţiona cu granule mari, deoarece arderea are loc mai ales la periferie, iar centrul nu primeşte aer suficient.

Grătarul pentru insuflaţie centrală (fig. 41) primeşte aerul în partea centrală a încărcăturii. Construcţia cea mai răspîndită în U.R.S.S. este aceea a Glavgastropromului, tip T, format din mai multe inele suprapuse.

Combustia este mai bună în centru, unde şi combustibilul este mai tasat, iar spre periferie aerul difuzează prin cărbunele afînat.

Ghiarele de pe fundul băii ajută la scoaterea zgurii.

γ) **Mecanismele de rotire a grătarelor**. Suporturile pe care se reazimă baia şi grătarul pot fi sferice sau cu role. Băile cu suport sferic se reazimă pe bile de oţel, cu diametrul de 90 mm, aşezate într-un jgheab fixat pe o fundaţie de beton. Aceste suporturi sînt ieftine, dar se murdăresc repede.

Suportul pe role este format din cel puţin şase role fixate dedesubtul băii. Rolele alunecă pe un inel de oţel, fixat în fundaţie, iar mişcarea se

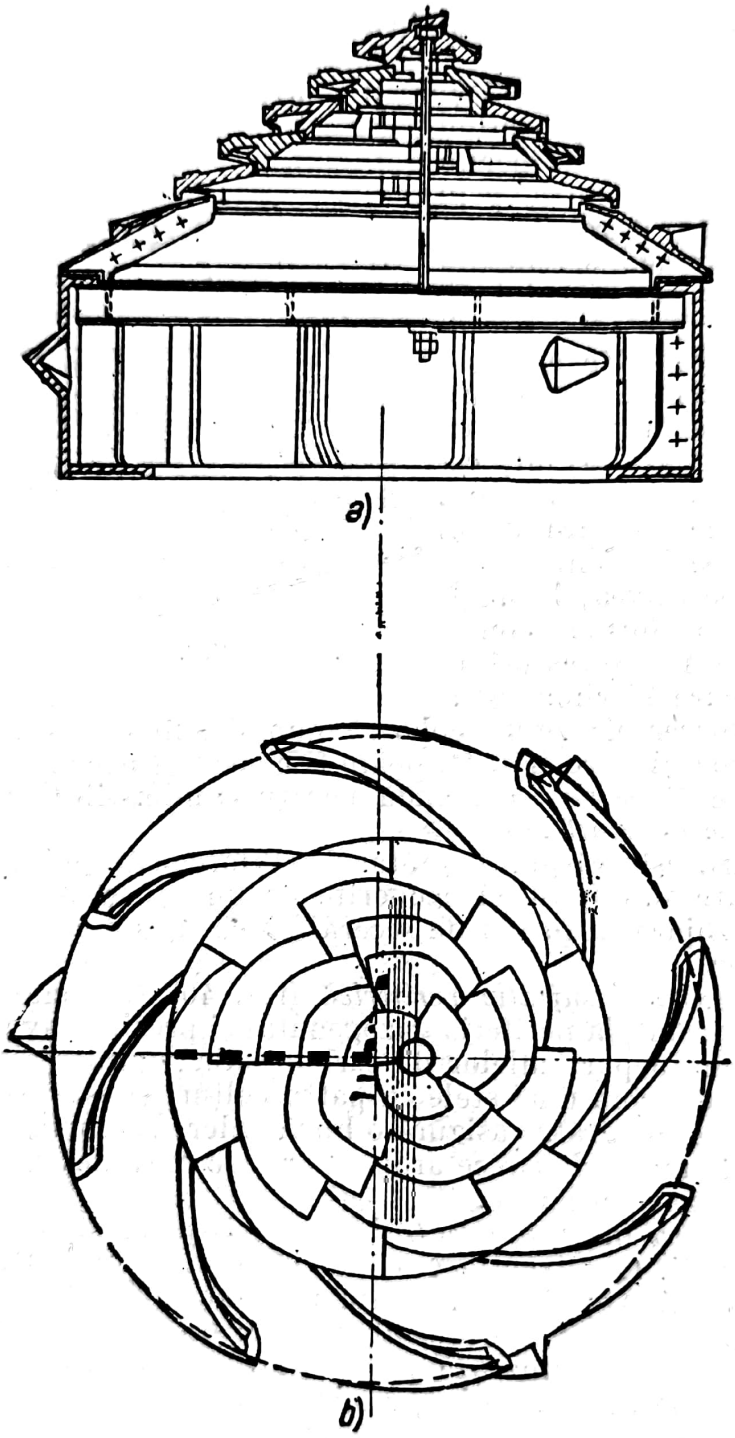


Fig. 39. Grătar tip Ghiprogastroprom:
a — secţiune verticală; *b* — secţiune plană.

Scanned with OKEN Scanner

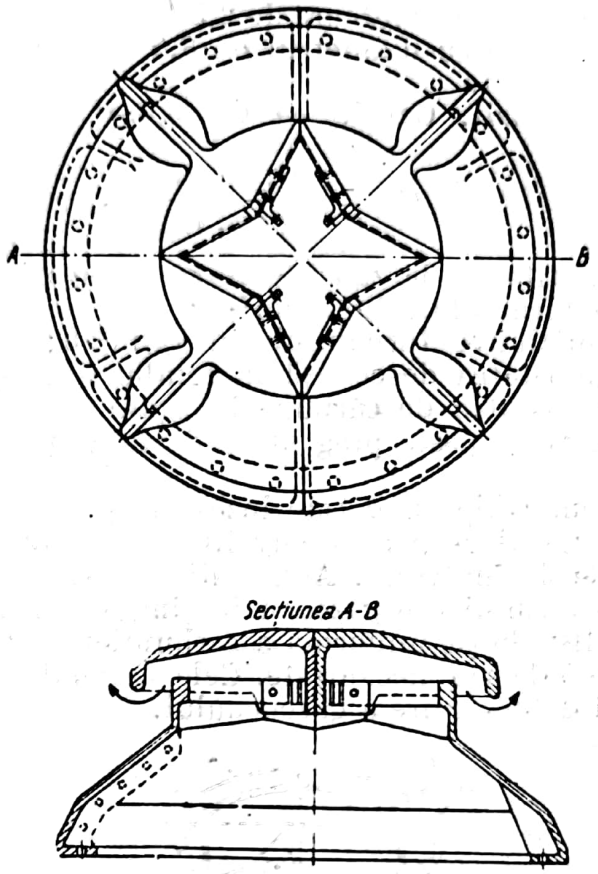


Fig. 40. Grătar pentru insuflație periferică (plan și profil).

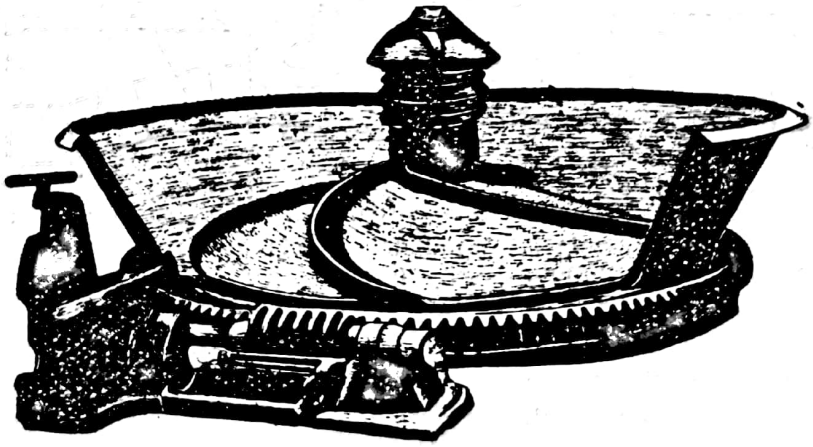


Fig. 41. Grătar pentru insuflație centrală.

Scanned with OKEN Scanner

transmite prin intermediul unei coroane dinţate, aflată în afara băii şi fixată de baie, acţionată de un melc situat în afara băii.

Transmisiile sînt acţionate cu motoare. Ghiprogastroprom instalează, la gazogene cu diametrul de 3 m, motoare de 2,5 kW, la o turaţie a băii de 0,17—1,07 rot/h, iar pentru cele cu diametrul de 3,6 m, motoare de 2,85 kW, la o turaţie de 0,17—0,34 rot/h.

δ) **Indepărtarea zgurii.** Cantitatea de zgură formată se calculează cu relaţia:

$$C_{zg} = \frac{C_{comb} \cdot C_{cen}}{100 - C_{cărb}}, \qquad (64)$$

în care: C_{zg} este cantitatea de zgură care se formează pe 1 m² de secţiune a furnalului, în kg/m²·h;

C_{comb} — solicitarea furnalului, în kg/m²·h;

C_{cen} — cantitatea de cenuşă în combustibilul de lucru, în %;

$C_{cărb}$ — cantitatea de cărbune în zgura uscată, în %.

Zgura din baie trece peste prag şi cade în vagonete, printr-un jgheab de scurgere.

Gazogenul sistem Ghipromez este înzestrat şi cu o cămaşă de apă, care împiedecă aderarea zgurii de pereţii cuvei.

ε) **Dispozitivele de încărcare.** Aceste dispozitive trebuie pe de o parte, să împiedece ieşirea gazului din gazogen în timpul încărcării, iar pe de altă parte, să asigure o distribuţie uniformă a cărbunilor pe toată secţiunea furnalului. Ele pot fi manuale sau mecanizate. Cele manuale au două capace: unul de încărcare şi altul de deservire a gazogenului.

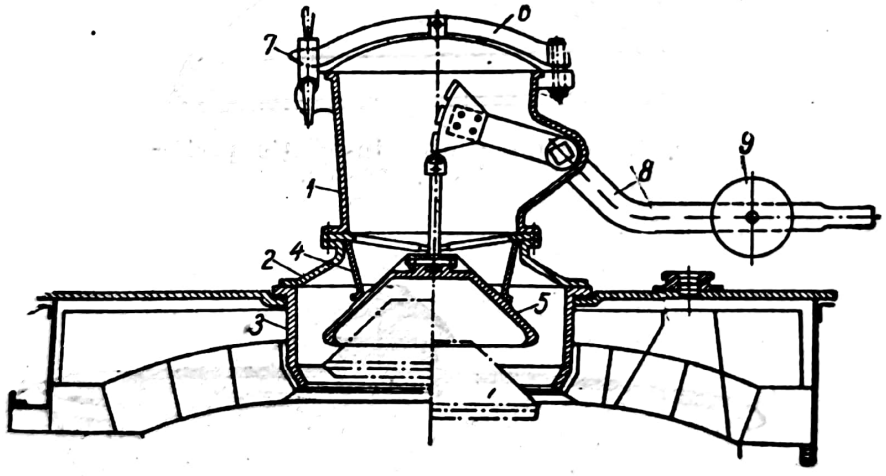


Fig. 42. Cutie de încărcare cu deservire manuală:
1 — corpul cutiei; *2* — inel de suport; *3* — inel de direcţie; *4* — şa; *5* — clopot; *6* — capac; *7* — dispozitiv de presare; *8* — pîrghie; *9* — contragreutate.

La deschiderea capacului de încărcare a cutiei de alimentare, rămîne închis capacul de deservire a furnalului; după închiderea primului capac se deschide cel de al doilea şi cărbunii cad în gazogen. Dispozitivul trebuie să aibă capacitatea corespunzătoare unei alimentări de 15—30 min de funcţionare. O astfel de cutie (fig. 42) este de obicei rotundă; numai pentru lemn este dreptunghiulară. Repartiţia combustibilului depinde de poziţia dată clopotului faţă de şa, cum şi de inelul de direcţie (fig. 43).

Scanned with OKEN Scanner

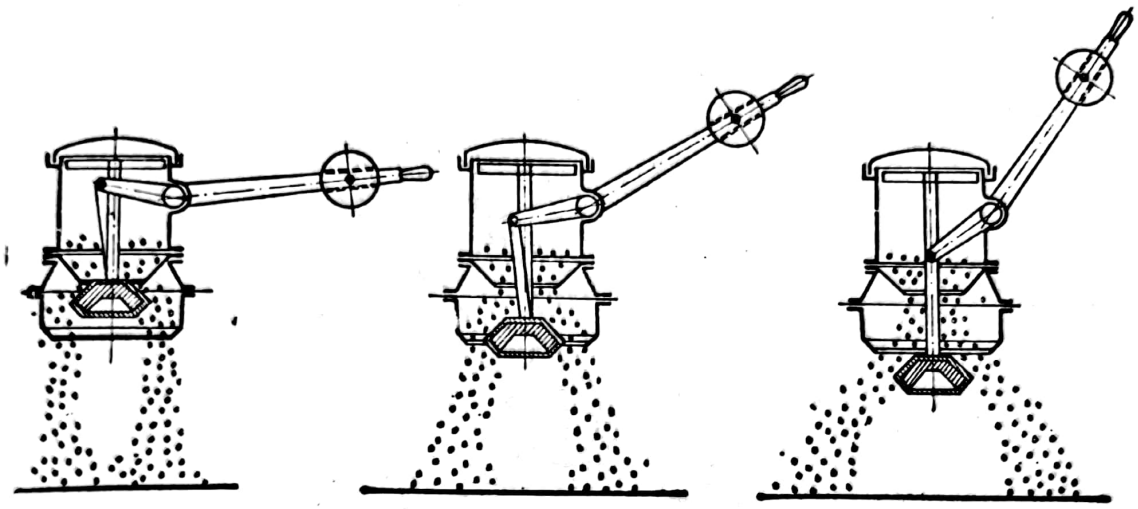


Fig. 43. Repartiția combustibilului în diferite poziții ale clopotului din cutia de alimentare

Aceste dispozitive, din cauza alimentării discontinue, provoacă neuniformitate în compoziția gazelor, mai ales cînd se lucrează cu un număr mic de gazogene și, în special, pentru combustibilii nedegazați. La un număr mai mare de gazogene, compoziția gazului depinde mai puțin de încărcarea neuniformă, deoarece gazul se uniformizează în colectorul general de gaz al tuturor gazogenelor.

Discontinuitatea este înlăturată dacă încărcarea se face prin intermediul unui cilindru interior, tampon, a cărui capacitate este de cîteva ori mai mare decît aceea a cutiei de alimentare (fig. 44).

În fig. 45 este reprezentat un alimentator mecanic construit de Ghiprogastroprom.

Alt tip de alimentator mecanic este reprezentat în fig. 46.

Tamburul are cinci secțiuni care primesc cărbunele de la un dispozitiv de dozare. Un perete împiedecă alunecarea unui exces de combustibil. Viteza de rotație a tamburului depinde de productivitatea gazogenului și variază între 10 și 30 rot/h.

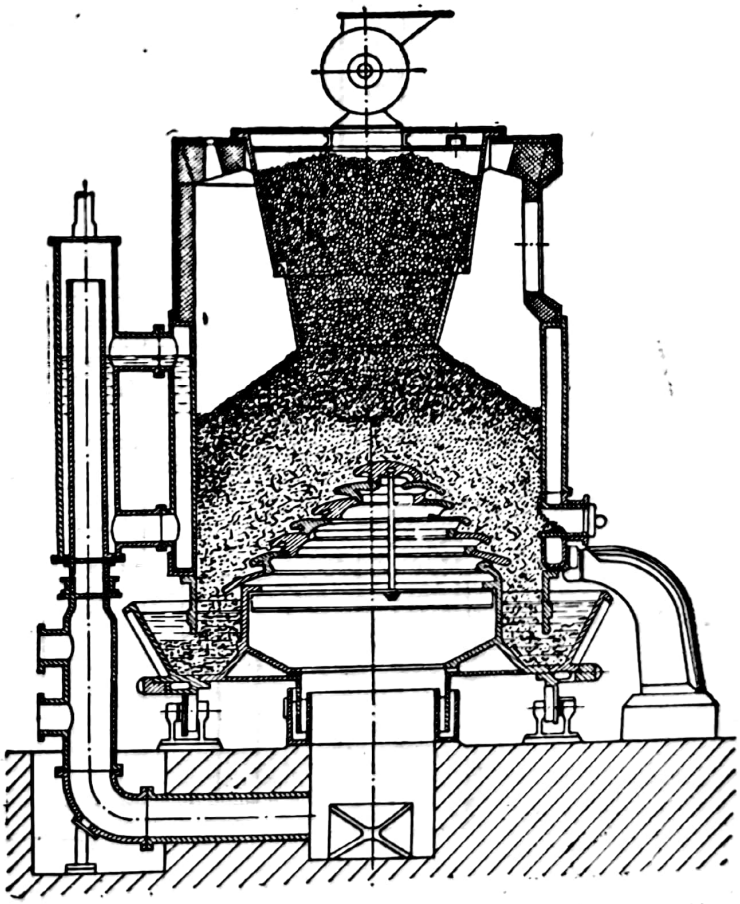


Fig. 44. Dispozitiv cilindric interior pentru menținerea unui nivel constant al încărcăturii.

Scanned with OKEN Scanner

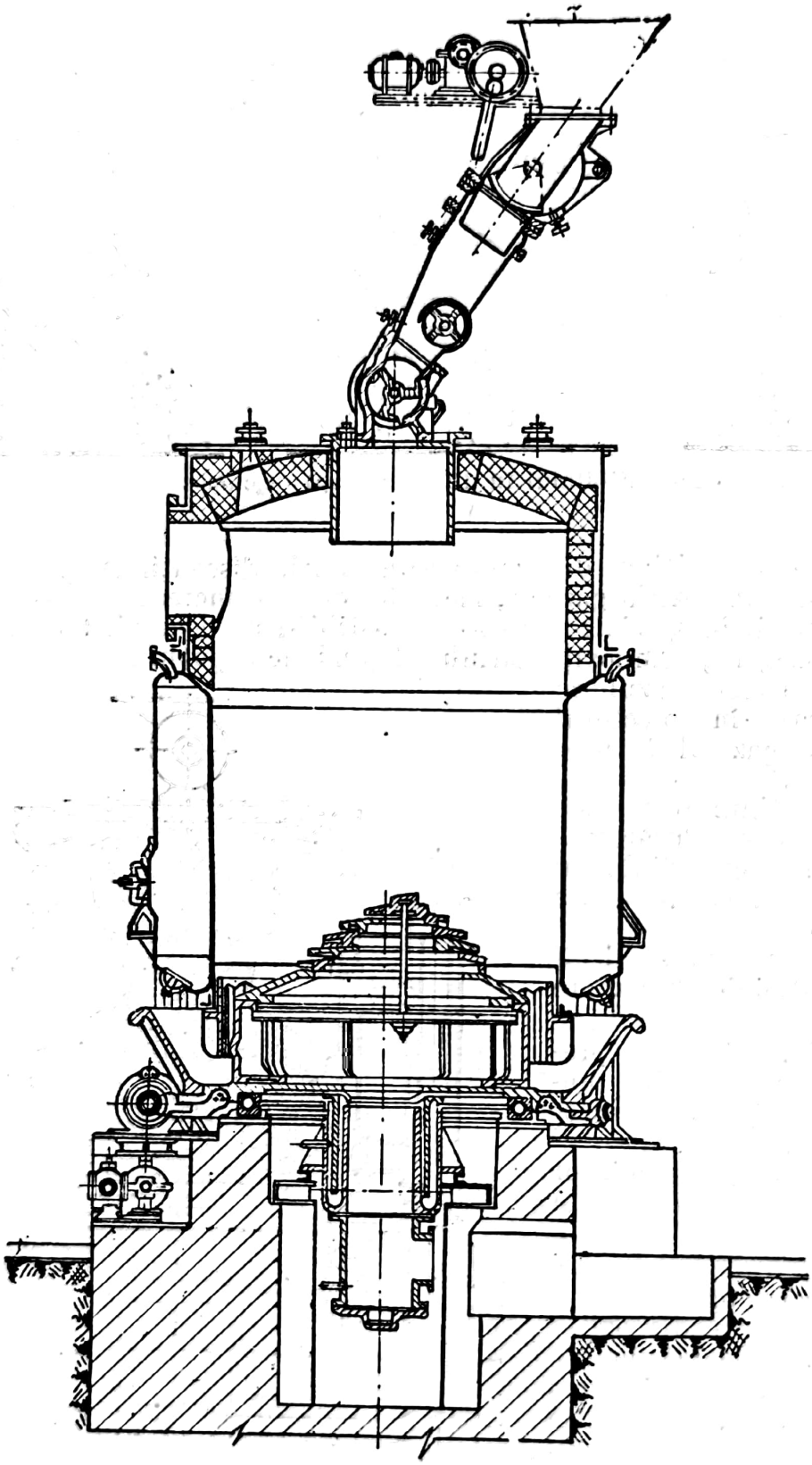


Fig. 45. Alimentator mecanic, tip Ghiprogastroprom.

Scanned with OKEN Scanner

Consumul de energie necesară pentru alimentare este de 1,5 — 1,8 kWh. Alimentatorul funcționează bine cu combustibil cu granule mici și egale.

Nici unul dintre alimentatoarele descrise nu asigură o bună repartiție a cărbunelui pe întreaga secțiune a furnalului; de aceea, s-au construit alimentatoare mecanice combinate și cu dispozitive pentru nivelarea și afînarea cărbunilor.

ζ) **Orificiile de amestecare.** Pentru a ajuta nivelarea cărbunelui — operație necesară mai ales în cazul unor cărbuni aglutinanți, care formează o crustă — precum și pentru amestecarea în adîncime, se folosesc bare ce trec prin 4—6 orificii, prevăzute în capacul gazogenelor. Orificiile au armătură de fontă și sînt închise etanș cu bușoane. Pentru a împiedica evacuarea gazelor din gazogen, în care presiunea este de 50—80 mm col. apă, prin orificiile de amestecare, acestea sînt protejate cu abur sau aer.

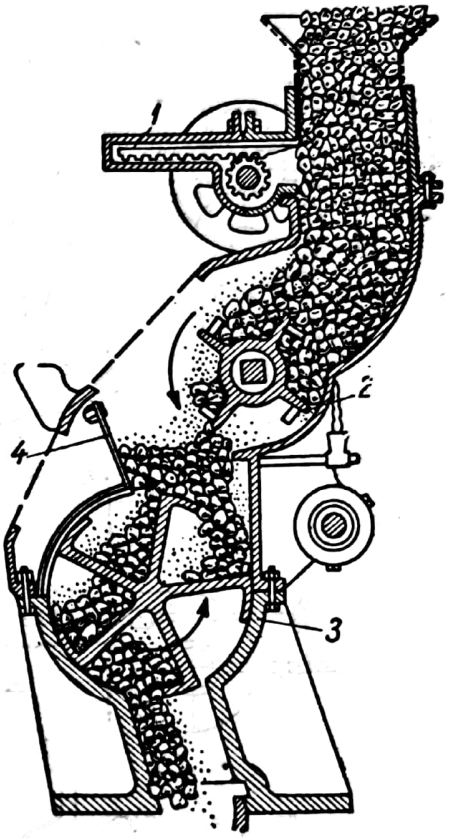


Fig. 46. Alimentator mecanic cu tambur:
1 — dispozitiv de scurgere pentru cărbune; *2* — dispozitiv de dozare; *3* — tambur cu cinci secțiuni; *4* — perete de limitare a cantității de cărbune spre tambur.

c) Gazogene mecanizate, cu furnal rotativ

La acest tip de gazogen (fig. 47), furnalul se rotește pe role speciale. Legătura cu capacul este asigurată prin închidere hidraulică. Rotirea furnalului se face cu o rotație în 4—4,5 min.

Afînarea și nivelarea cărbunilor se realizează cu ajutorul unei bare de amestecare, de oțel, goală înăuntru și cu vîrf demontabil. Bara este fixată în capac într-un lagăr special, care face mișcări oscilante de la centru spre periferia gazogenului, astfel încît, prin rotirea gazogenului, se asigură o amestecare în întreaga secțiune. Bara este răcită, în interior, cu apă. Baia gazogenului este, de asemenea, în mișcare de rotație.

Unele gazogene sînt înzestrate cu o greblă de amestecare orizontală (fig. 48), fixată pe un arbore vertical, ambele răcite cu apă. Arborele se rotește, antrenînd grebla, care astfel nivelează cărbunii și rupe eventualele cruste formate din aglutinarea cărbunilor. Prin varierea mărimii unor greutăți, așezate în afara gazogenului și deasupra arborelui vertical, grebla poate fi introdusă mai adînc în masa de cărbune. Adîncimea de pătrundere a greblei este de circa 200—300 mm. Greblele au o turație de 6—10 rot/min.

Consumul de energie pentru gazogenele rotative este de 5 kW, pentru furnalele cu diametrul de 3,2 m, și de 3 kW, pentru acelea cu diametrul de 2,1 m. Cele cu greble au un consum de 1,5—2 kW, pentru un diametru de 2,6 m al furnalului.

d) Gazogene cu cuvă de semicarbonizare

Combustibilii nedegazați elimină, în zona de degazare, materiile volatile, în care se află și gudron. Deoarece delimitarea zonei de degazare este greu de

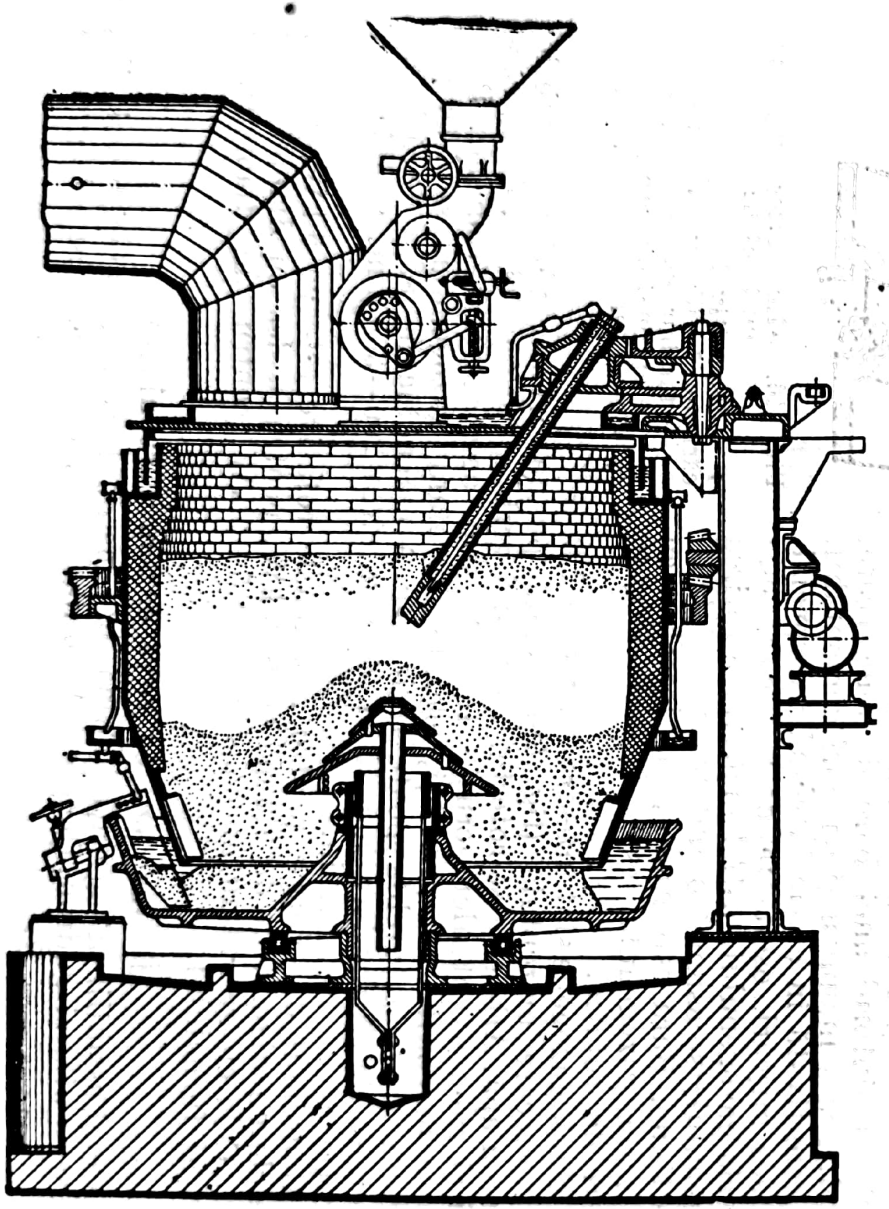


Fig. 47. Gazogen mecanizat, cu furnal rotativ.

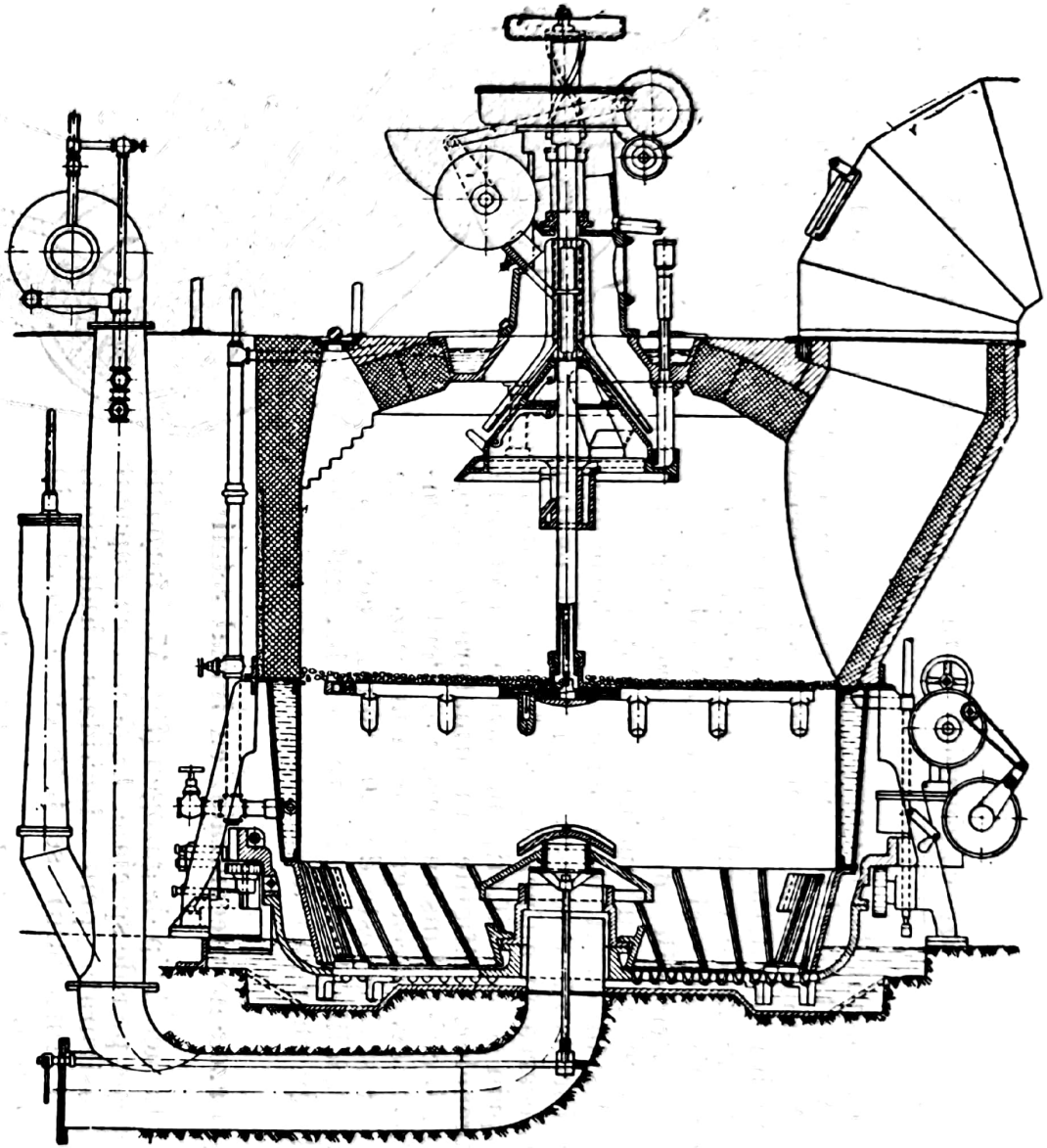


Fig. 48. Gazogen mecanizat, cu greblă de amestecare.

Scanned with OKEN Scanner

realizat, se mai degajă gudron și din bucățile de cărbune supraîncălzite, prin contactul cu suprafața incandescentă a încărcăturii, ceea ce are ca efect o cracare a gudronului, deci un randament redus, și anume cu 50—70% față de gudronul real, și obținerea unei alte calități de gudron. Pentru o recu-

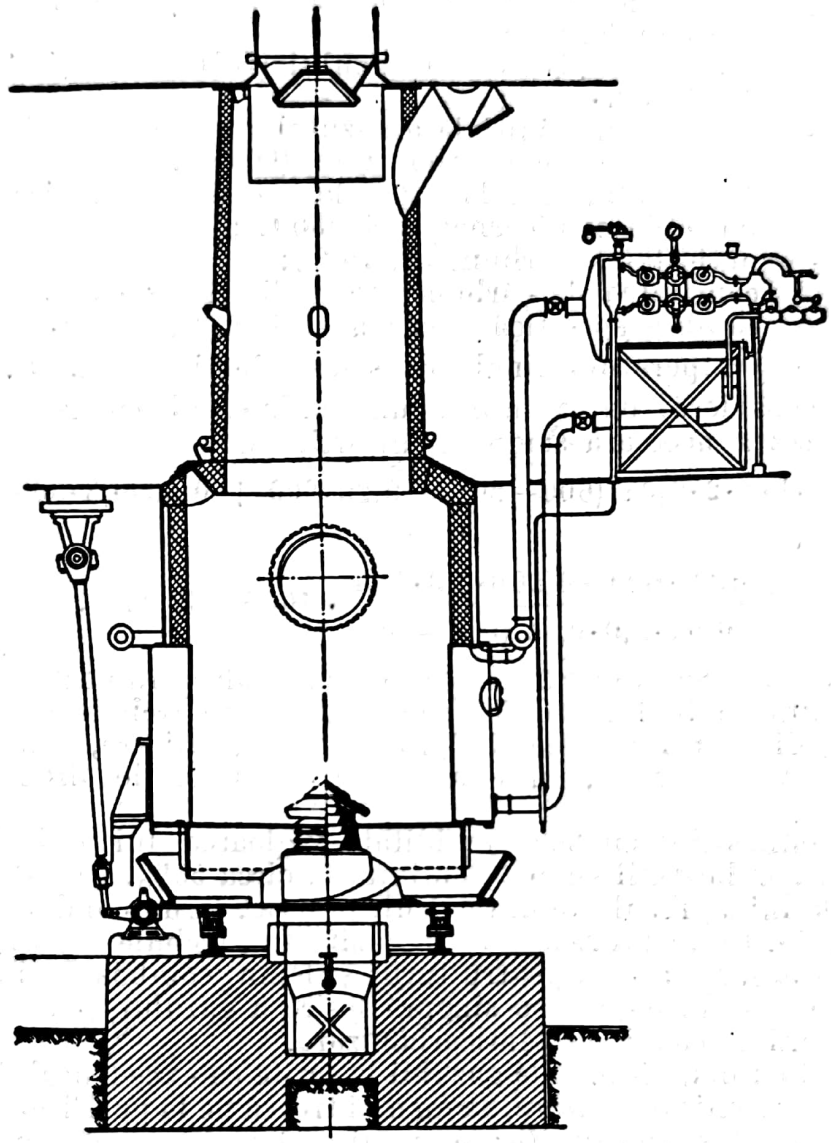


Fig. 49. Gazogen cu cuvă de semicarbonizare.

perare mai avantajoasă a gudronului, atît cantitativ cît și calitativ, se construiesc instalații de gazificare înzestrate cu o cuvă de semicarbonizare în care temperatura să nu treacă de 500°C (fig. 49).

O parte din gazul din zona de gazificare este trecut prin cuva de semicarbonizare, ca agent de încălzire, și anume atît cît este necesar pentru această operație. Evacuarea produselor de semicarbonizare se face prin racordul de sus al cuvei de semicarbonizare concomitent cu gazul care a servit ca agent de semicarbonizare. Excesul de gaz de gazificare este evacuat prin racordul de jos, aflat chiar la gazogen. Dacă se trece prea mult gaz, se supraîncălzește gudronul; cu prea puțin gaz, nu se desăvîrșește semicarbonizarea.

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de gaz x necesară semicarbonizării se determină cu următoarea ecuaţie a bilanţului termic:

$$0{,}01\, x \cdot \eta_{gaz} \cdot c_{gaz}\,(t_2 - t_1) = U \cdot 600 + C_{cărb} \cdot c_{carb} \cdot t_2' \qquad (65)$$

în care: η_{gaz} este randamentul în gaz al gazificării ($\approx$2,0 m³N/kg combustibil în furnal);

c_{gaz} — căldura specifică a gazului (între 600 şi 100°C = 0,34 kcal/m³N · grd);

t_2 — temperatura iniţială a gazului agent de încălzire, la intrarea în cuva de semicarbonizare (600°C).

t_1 — temperatura finală a gazului agent de încălzire la ieşirea din cuva de semicarbonizare (80°C);

U — umiditatea cărbunelui, în %;

$C_{cărb}$ — cantitatea de cărbune uscat din 1 kg combustibil, în kg;

$c_{cărb}$ — căldura specifică a cărbunelui (0,3 kcal/kg·grd);

t_2' — temperatura finală de semicarbonizare, în °C.

Dacă se consideră, de exemplu, un combustibil cu 20% umiditatea, cantitatea de gaz x necesară semicarbonizării, este:

$$0{,}01 \cdot x \cdot 2 \cdot 0{,}34\ (600 - 80) = 0{,}20 \cdot 600 + 0{,}80 \cdot 0{,}3 \cdot 500,$$

de unde

$$x = \frac{0{,}20 \cdot 600 + 0{,}800 \cdot 0{,}3 \cdot 500}{0{,}01 \cdot 2{,}0 \cdot 0{,}34\ (600 - 80)} \cdot 100 = 67{,}84\%.$$

Deoarece $x \approx 68\%$ din cantitatea de gaz produsă în gazogen în zona de gazificare rezultă că în furnalul de semicarbonizare trebuie să se introducă *cel puţin* 68% din cantitatea de gaz produsă la gazificare, ţinînd seamă că, în ecuaţia bilanţului termic, nu s-au luat în consideraţie diferitele pierderi de căldură.

La un combustibil cu 30% umiditate, valoarea lui x devine de circa 80%, iar la un combustibil cu 10% umiditate, circa 55%. Aceasta fiind valorile minime ale lui x, rezultate din calcul, practic, la un combustibil cu 40—45% umiditate, tot gazul rezultat din gazificare, trebuie să treacă prin cuva de semicarbonizare. De aceea, pentru turbă şi lemn, combustibili cu umiditate mare, se construiesc furnale cu o singură ieşire a gazului, şi anume numai la partea superioară a cuvei de semicarbonizare.

Gazogenul cu două ieşiri ale gazului permite ca excedentul de gaz, netrecut prin cuvele de semicarbonizare, să nu mai treacă pe la purificarea de gudron, deoarece, fiind produs prin gazificarea unui cărbune degazat, nu va mai conţine gudron. Instalaţia trebuie însă înzestrată cu aparatura necesară recuperării gudronului de semicarbonizare, legat direct de cuva de semicarbonizare.

Gazogenele cu cuvă de semicarbonizare nu pot întrebuinţa cărbuni aglutinanţi.

e) Gazogene cu curent invers (cu descompunerea gudronului)

În instalaţiile mici, recuperarea de gudron nu este rentabilă. Dacă se cere un gaz purificat, pentru utilizări la care prezenţa gudronului este un impediment (de exemplu, la motoarele cu explozie), pentru a evita aparatura de epurare a gazului, de gudron, se preferă ca acest gudron să fie şi el gazificat. În acest scop, s-au construit gazogene cu curent invers, adică gazogene în care

produsele zonelor de uscare și de degazare sînt silite să treacă prin zona de oxidare pentru a se realiza o descompunere totală a gudronului. Astfel de gazogene sînt necesare numai la utilizarea, obligatorie, a unui combustibil solid bogat în materii volatile. În fig. 50 sînt reprezentate zonele unui gazogen cu curent invers.

Alimentarea cu aer se face în mijlocul gazogenului; aici se fixează și zona de ardere. Gazele circulă în același sens cu cărbunii, astfel încît produsele zonelor de uscare și de degazare sînt silite să treacă prin zona de oxidare, și, apoi, prin zona de gazificare, care, la acest gazogen, se află dedesubtul zonei de oxidare. Aspirarea aerului este asigurată prin aspirație de la motor.

Inconvenientul acestor gazogene constă în pierderile mari de căldură, datorite unei combustii incomplete (deoarece cantitatea de oxigen este micșorată la partea inferioară a zonei de oxidare). Căldura sensibilă a gazului — care iese cu temperatura de 600—700°C — este pierdută. Hidrocarburile fiind și ele descompuse, puterea calorifică a gazului este mică (1 000—1 100 kcal/kg).

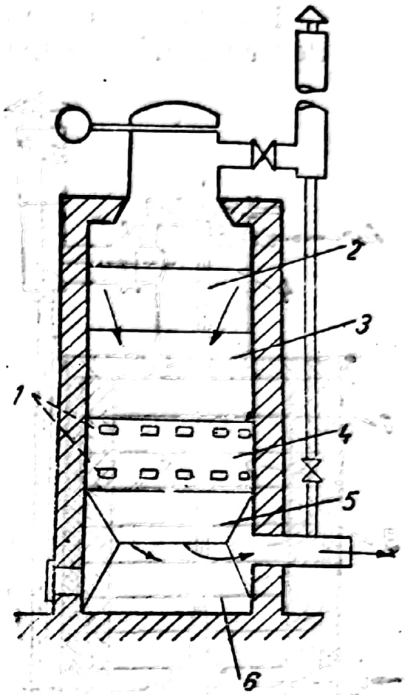


Fig. 50. Gazogen cu curent invers:
1 — alimentarea cu aer; *2* — zonă de uscare; *3* — zonă de degazare; *4* — zonă de ardere; *5* — zonă de reducere; *6* — cenușar.

f) Gazogene bizonale

Inconvenientele gazogenelor cu ardere inversă sînt atenuate la utilizarea gazogenelor cu două zone de ardere, numite bizonale. Aceste gazogene au, în general, diametre mici (1,0 — 1,4 m). Cum se vede în fig. 51, ele se prezintă sub forma unor cilindri de oțel sudat, căptușiți în interior cu cărămidă refractară profilată; între manta și căptușeală se găsește un strat izolant. Alimentarea se face printr-o cutie sculturată prin mișcarea grătarului. Acest tip de gazogene se prezintă ca o cuplare de două gazogene suprapuse, dintre care cel de sus este un gazogen invers, iar cel de jos, un gazogen cu mișcare ascendentă a gazului. Aerul este aspirat printr-un tub, prin deschideri periferice reglabile prin ventile și prin grătar; gazul este aspirat, printr-un racord, de motor, sau de o suflantă. Coșul permite evacuarea aerului întrebuințat la uscarea combustibilului.

PROCEDEE NOI DE GAZIFICARE A COMBUSTIBILULUI SOLID. GAZOGENE DE MARE PUTERE

Puterea calorifică a gazelor de gazogen studiate este de ordinul a 1 200—2 500 kcal/kg, iar productivitatea maximă este limitată, pentru gazul mixt, la circa 8 000—8 500 m^3N/h, iar pentru gazul de apă (de cocs și antracit), la circa 6 500—7 500 m^3N/h.

Diametrele maxime ale gazogenelor nu pot depăși 3—3,6 m. Așadar, la întreprinderile mari, numărul de gazogene necesare devine foarte mare.

De asemenea, combustibilul utilizat în gazogenele obișnuite trebuie să aibă o granulație determinată și exclude utilizarea prafului și a mărunților, astfel încît o parte din cărbune rămîne neutilizat și trebuie drijat spre alt consum.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a mări puterea calorifică a gazelor de gazogen şi a produce gaze cu o anumită compoziţie, se foloseşte:
— insuflaţie cu aer îmbogăţit cu oxigen;
— insuflaţie cu abur şi oxigen;
— insuflaţie cu abur şi oxigen la presiune înaltă.
Pentru mărirea capacităţii de lucru a gazogenelor se folosesc:
— provocarea unei reactivităţi mărite a combustibilului prin întrebuinţarea mărunţilor şi a prafului de cărbune — care prezintă suprafeţe active mult mai mari decît cele ale cărbunilor cu granulaţie mare;
— temperaturi înalte în zona de gazificare.

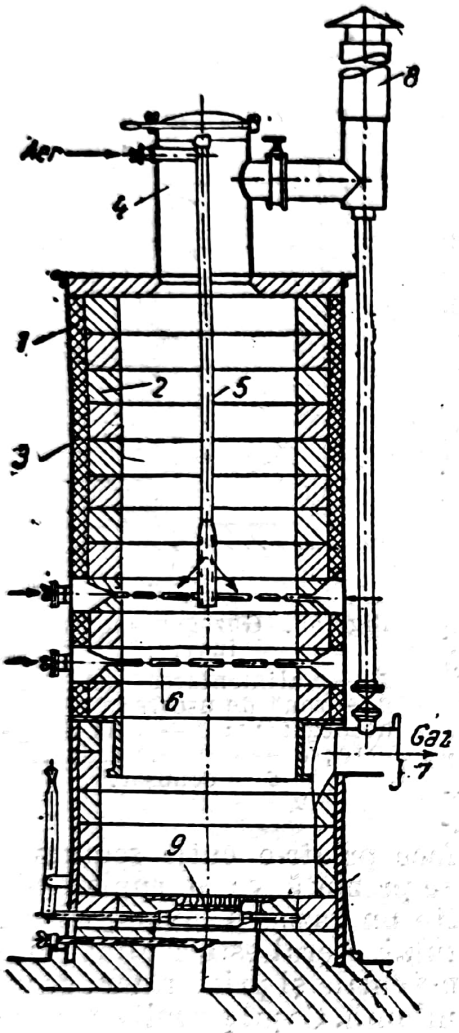


Fig. 51. Gazogen bizonal: .
1 — manta cilindrică de oţel; *2* — căptuşeală de cărămidă refractară; *3* — strat izolant; *4* — cutie de alimentare; *5* — conductă pentru aer; *6* — deschideri periferice; *7* — racord; *8* — coş; *9* — grătar.

α) **Insuflaţia cu aer îmbogăţit cu oxigen.** În reacţia de gazificare cu aer, puterea calorifică este micşorată prin prezenţa azotului din aer. În cazul în care insuflaţia se face numai cu oxigen [ecuaţia (32)]:

$$2C + O_2 = 2CO + 59\,400 \text{ kcal},$$

puterea calorifică a gazului fabricat este aceea a oxidului de carbon (3 045 kcal/m³N).

Între puterea calorifică a gazului de aer, care, teoretic, este de circa 1 000 kcal/m³ N, şi aceea a gazului obţinut prin substituirea integrală a aerului cu oxigen şi care, teoretic, ar fi de 3 045 kcal/m³N, adaosul de oxigen la aer va produce un gaz cu puterea calorifică variind între aceste două extreme, în raport cu cantitatea de aer substituită cu oxigen. Din cauza temperaturilor mari, practic, nu se lucrează cu oxigen pur, ci cu oxigen şi abur.

β) **Insuflaţia cu abur şi oxigen.** Teoretic, cu oxigen, gazul se obţine după reacţiile (32) şi (36):

$$2C + O_2 = 2CO + 59\,400 \text{ kcal}, \qquad (32)$$

$$C + H_2O = CO + H_2 - 28\,100 \text{ kcal} \qquad (36)$$

Cu căldura de reacţie indicată în ecuaţia (32) se va compensa căldura necesară a $\frac{59\,400}{28\,100} = 2{,}11$ ecuaţii endoterme din relaţia (36).

Însumînd ambele reacţii, se obţine un gaz format din:

$$4{,}11C + O_2 + 2{,}11H_2O = 4{,}11CO + 2{,}11H_2,$$

adică gazul final va avea compoziţia: 66% CO + 34% H_2, adică cu aceeaşi putere calorifică ca şi a gazului de apă, dar cu avantajul aici, de a se putea lucra continuu şi nu periodic, cum se lucrează la fabricarea gazului de apă.

Scanned with OKEN Scanner

În tehnică nu se folosește oxigen curat, ci aer îmbogățit cu oxigen. Compoziția și puterea calorifică a gazului, în raport cu concentrația în oxigen a aerului de gazificare (cocs), este redată în tabela 38.

Tabela 38. Compoziția și puterea calorifică a gazului, în raport cu cantitatea de oxigen adăugată aerului insuflat

Compoziția gazului	Concentrația în oxigen, în insuflație uscată, în % vol.					
	21	30,2	40,0	49,9	59,9	70,6
CO_2	6,0	13,2	17,7	15,4	16,4	17,4
CO	26,0	28,8	30,9	34,0	34,7	35,2
H_2	13,0	23,9	28,3	31,7	34,7	37,5
CH_4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
N_2	54,5	33,6	25,6	18,4	13,7	9,4
H_i, în kcal/m³N	1 160	1 540	1 715	1 900	1 990	2 080

Cum se vede, gazul este bogat și în bioxid de carbon, ca urmare a condițiilor favorabile create procesului de conversie:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2,$$

care are loc în favoarea bioxidului de carbon și în dauna oxidului de carbon.

Dacă se lucrează cu evacuarea zgurii în stare lichidă, consumul de abur devine mai mic, deoarece aburul nu mai are rolul de a răci, pentru a împiedeca topirea zgurii (din cazul precedent). Dimpotrivă, pentru a topi zgura, este necesară o temperatură înaltă (1 500—1 600°C), ceea ce, inițial, condiționează o reducere a cantității de abur.

Gazul obținut va fi mai bogat în oxid de carbon, ceea ce provoacă o creștere a puterii sale calorifice cu 300—400 kcal/m³N, deoarece conversia nu are loc decît în măsură extrem de redusă, temperatura fiind mai înaltă. De asemenea, solicitarea gazogenului crește; astfel, într-un gazogen periodic, de gaz de apă, ea este de circa 400—500 kg/m²·h, față de 1 500 kg/m²·h într-un gazogen cu insuflație de oxigen și abur. Productivitatea în gaz arată că gazogenul cu zgură lichidă, cu oxigen și abur, devine un gazogen de mare putere. In tabela 39 se dă, comparativ, productivitatea unui astfel de gazogen.

Tabela 39. Productivitatea gazogenului cu zgură lichidă, comparată cu aceea a gazogenului cu zgură solidă

Indici	Producția de gaz, în m³/m²·h	Producția de căldură în mii kcal/m²·h
Proces periodic	600	1,6
Proces continuu, în gazogen obișnuit (oxigen + + abur), cu zgură solidă	1 000	2,3
Proces continuu, în gazogen obișnuit (oxigen + + abur), cu zgură lichidă	3 400	9,0

Scanned with OKEN Scanner

Randamentul ajunge la 89%.

γ) **Insuflaţie cu abur şi oxigen la presiune înaltă.** Dacă gazificarea se face la presiune mărită, se păstrează ordinea reacţiilor, dar se sporeşte viteza lor. Mărirea presiunii favorizează formarea metanului conform reacţiilor (39) şi (40).

$$C + 2H_2 = CH_4 + 18\,000 \text{ kcal}$$

sau

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O + 45\,900 \text{ kcal},$$

deoarece ele au loc cu reducere de volum.

Experienţele au arătat că, la presiune mărită, gazul format se îmbogăţeşte şi în bioxid de carbon, adică indirect se favorizează şi reacţia

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2,$$

nu datorită presiunii, ci măririi vitezei de reacţie.

Gazul spălat de bioxid de carbon, în scrubere de presiune, are o putere calorifică mare. Compoziţia unui gaz rezultat din gazificare sub presiunea de 20 at, din cărbuni bruni, atît înainte, cît şi după spălarea de bioxid de carbon, este dată în tabela 40.

Tabela 40. Compoziţia şi puterea calorifică a gazului rezultat din gazificare sub presiunea de 20 at.

Compoziţia gazului, în %	Gazul brut	Gazul spălat de bioxid de carbon
$CO_2 + H_2S$	33,5	1,90
C_mH_n	0,7	1,02
O_2	0,2	0,30
CO	14,4	21,20
H_2	39,9	59,11
CH_4	6,8	9,85
C_2H_6	3,0	4,37
N_2	1,5	4,25
H_s, în kcal/m³N	2 925	4 250
H_i, în kcal/m³N	2 625	3 750
η, în m³N gaz/kg carbon din combustibil	2,54	1,59

La această presiune se obţine gudron, aproximativ în aceeaşi proporţie ca şi la cocsificare, şi benzină din gaz, în cantitate chiar mai mare (datorită, probabil, unei cracări a gudronului sub presiune şi în prezenţa hidrogenului).

Gazogenul utilizat (fig. 52) este un cilindru de oţel, cu pereţii groşi, înzestrat cu manta de apă şi abur şi avînd, alăturat, un cazan mic pentru alimentarea cu abur a gazogenului. Alimentarea cu cărbune se face pe sus, printr-o cutie de încărcare, închisă etanş. La partea de jos a furnalului se găseşte un

Scanned with OKEN Scanner

grătar rotativ, prin al cărui ax intră oxigenul și aburul. Cenușa formată trece în camera de cenușă.

Diametrul interior al gazogenului poate atinge 2,5 m; la acest diametru se produc 2 500—3 000 m^3 N gaz/h, cu o putere calorifică de circa 4 000—4 200 kcal/m^3 N.

Combustibilul poate fi mărunt (3—10 mm) sau chiar poate consta în deșeuri de cărbune, cu 30—40% cenușă, dacă cenușa nu este fuzibilă, dar umiditatea nu trebuie să depășească 20—25%. Pentru cărbuni bruni, solicitarea poate atinge 800—900 kg/m^2·h.

Consumul de oxigen este mai redus față de gazificarea cu oxigen fără presiune, deoarece consumul de căldură se face, în mare parte, pe seama reacției exoterme de formare a metanului, și în mai mică măsură, pe seama procesului de oxidare a combustibilului. Consumul de oxigen pentru 1 m^3 gaz fabricat devine, astfel, de 2—2,5 ori mai mic, la gazificarea la 20 at, față de gazificarea la presiunea obișnuită.

Gazul poate fi utilizat pentru uzul casnic și poate fi transportat la distanță (200—300 km).

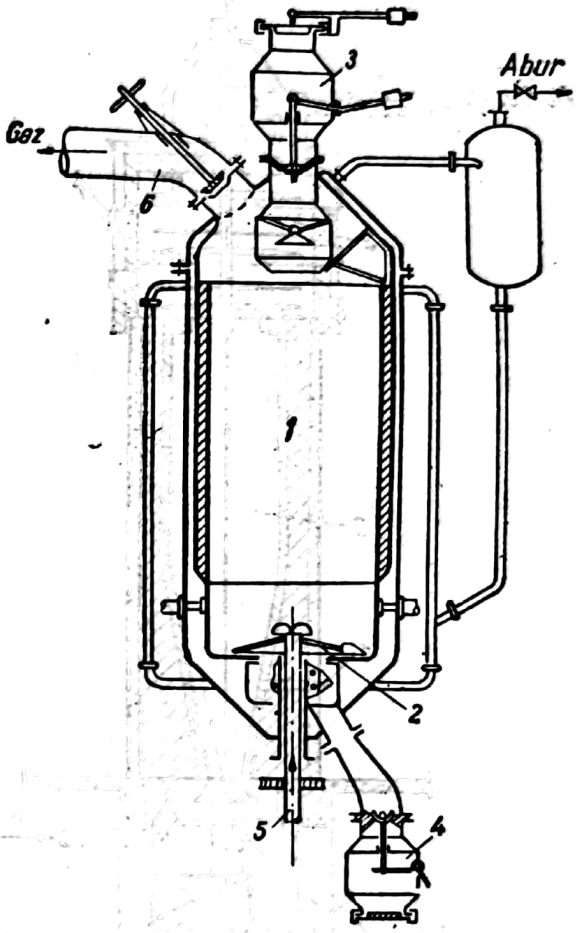


Fig. 52. Schema unui gazogen de presiune: *1* — gazogen; *2* — grătar; *3* — cutie de încărcare; *4* — cameră de cenușă; *5* — conductă pentru insuflație; *6* — evacuarea gazului.

δ) **Gazificarea mărunților și a prafului de cărbune.** Suprafața de contact fiind mai mare la mărunți și la praful de cărbune, viteza de reacție este mărită, deci productivitatea gazogenului este sporită. Deoarece prezența prafului și a mărunților, în gazogenele obișnuite, constituie un impediment în procesul de gazificare, decurge necesitatea de a gazifica mărunții și praful în alte condiții de lucru, astfel încît să se obțină gazificări rapide, favorizate de marea suprafață de contact oferită de granulația lor mică. Mărunții pot fi gazificați prin două metode: 1) în suspensie și 2) în „pat fluidizat".

Deosebirea dintre aceste două metode constă în faptul că, în gazificarea în suspensie, cărbunele pulbere și mărunții cad și sînt gazificați pe parcursul de cădere; în gazificarea în „pat fluidizat", cărbunii sînt introduși pe jos și stratul de cărbune formează un pat în mișcare sub acțiunea agentului de gazificare (de unde denumirea de pat fluidizat).

Institutul Sovietic de Gaze și Combustibil sintetic VNIGI a construit un gazogen pentru gazificarea în suspensie a turbei, căptușit cu material refractar, cu fund conic (fig. 53).

Combustibilul cu granulația 0—10 mm, adus de un transportor elicoidal, intră pe la partea superioară a gazogenului și trece printr-un dispozitiv cu talere pentru uscare și semicarbonizare. Un arbore rotativ, cu raclete în

pieptene, mişcă combustibilul, purtîndu-l de pe un taler pe altul, iar de pe ultimul taler de jos, în cuva gazogenului. Pe parcursul de cădere şi în conul inferior are loc gazificarea, iar particulele de cărbune, antrenate de gaz la ieşirea din gazogen, sînt reţinute într-un sistem multiciclonal şi readuse, printr-un transportor elicoidal de legătură, la partea inferioară a gazogenului, în con. Particulele de cenuşă se topesc, se aglomerează şi se adună în fundul răcit al conului, de unde sînt evacuate.

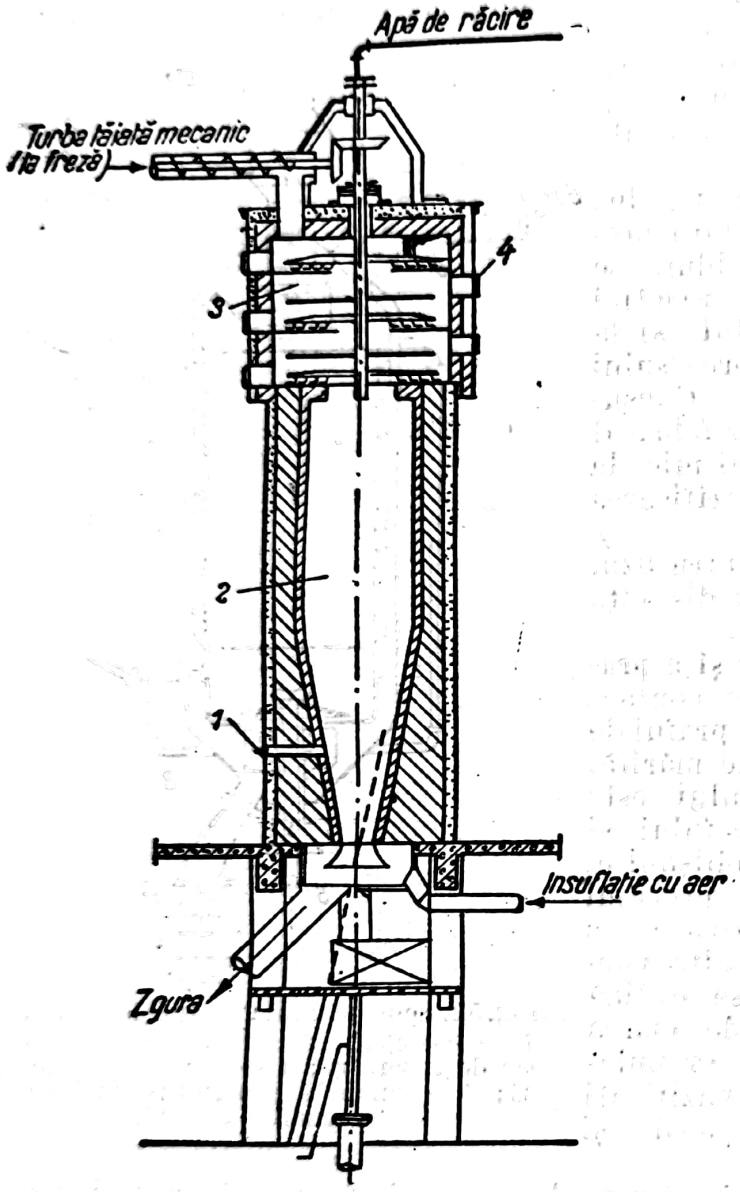


Fig. 53. Gazogen pentru gazificare în suspensie a turbei:

1 — pulverizator pentru animarea focului; *2* — cuva gazogenului; *3* — dispozitiv de uscare cu raclete; *4* — gură de vizitare.

Solicitarea gazogenului, de exemplu pentru turbă, creşte de 4—5 ori, faţă de gazificarea obişnuită, şi poate ajunge pînă la 1 250 kg/m²·h, dar produce un gaz cu putere calorifică mai mică (H_i = 1 200...1 350 kcal/m³N, faţă de H_i = = 1 500...1 600 kcal/m³N, în gazogenele curente), datorită cracării metanului, apropiată de aceea de la gazificarea antracitului. Gudronul format, fiind cracat în timpul procesului, simplifică epurarea gazului, deoarece cantitatea de gudron şi fenoli antrenaţi în gaz devine foarte mică.

Pentru gazificare în pat fluidizat se foloseşte un generator, a cărui construcţie este reprezentată în fig. 54.

Gazogenul are, la partea inferioară, un grătar plan, constituit din plăci aşezate pe o parte. Combustibilul trebuie să aibă o granulaţie 50% de 0—0,5 mm şi 50% de 0,5—3 mm, şi este trimis, continuu, pe la partea inferioară, printr-un transportor elicoidal de alimentare, pe grătar.

Înălţimea stratului de cărbune în fierbere este de 1,5—2,5 m. Insuflaţia se face, atît sub grătar — *insuflaţie primară* — cît şi în capul gazogenului — *insuflaţie secundară*. Insuflaţia primară, care reprezintă 75—85% din totalul insuflaţiei, se face astfel, încît să asigure gazelor un curent de 2—3 m/s.

Insuflaţia se face cu vapori de apă şi cu oxigen, la temperatura de 85... ...100°C. Presiunea de insuflaţie este de circa 4 000 mm col. apă, sub grătar, şi de circa 3 000 mm col. apă, deasupra lui. Desigur că se poate lucra şi cu

vapori de apă și aer în loc de oxigen, dar, în acest caz, se reduce capacitatea gazogenului și calitatea gazului. Gazele sînt desprăfuite într-un multiciclon. Evacuarea cenușii se face prin fundul gazogenului.

Diametrul furnalului în funcțiune este de 2,6—3,6 m pe secțiunea grătarului și de 4,5—5,5 m pe secțiunea cilindrică.

Un gazogen cu diametrul de 3,6 m pe secțiunea grătarului, produce, la insuflație cu aer, peste 60 000 m^3 N gaz/h, adică de 10—11 ori mai mult decît gazogenele obișnuite cu același diametru.

Gudronul, ca și o parte din metanul din gaz, este cracat; de aceea, gazul are o putere calorifică mai mică (1 000 kcal/m^3N, dacă se utilizează aer, sau 2 000 kcal/m^3N, dacă se utilizează oxigen). Cea mai mare parte din cenușă este antrenată în gaz.

Temperatura înaltă a gazului, la ieșirea din gazogen (circa 850°C), permite utilizarea căldurii sensibile la un cazan de abur. Se pot utiliza combustibili inferiori.

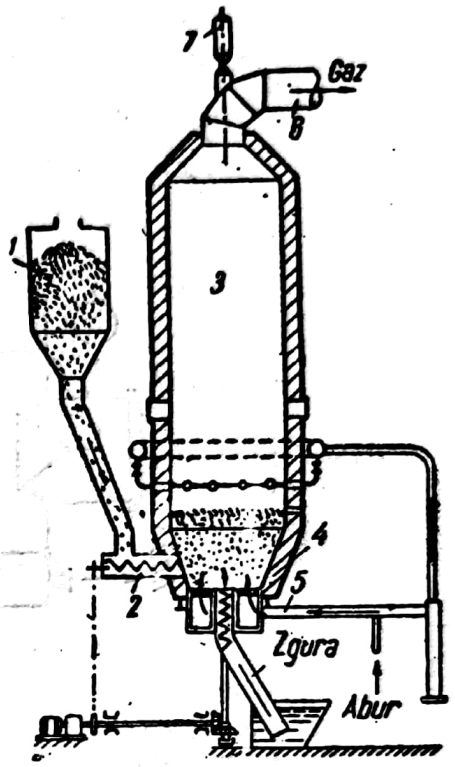


Fig. 54. Gazogen pentru gazificare în pat fluidizat:
1—buncăr de alimentare; *2*—transportor elicoidal; *3* — cuva gazogenului; *4* — grătar; *5* — conductă de insuflație; *6* — evacuarea gazelor; *7* — tub de evacuare în atmosferă.

PRODUCEREA DE ABUR PENTRU GAZOGENE

Centralele de gazogene au nevoie de abur pentru următoarele scopuri:

— abur tehnologic, sub grătarul gazogenelor, pentru procesele de gazificare;

— abur pentru protecția deschiderilor de amestecare și de încărcare ale gazogenelor;

— abur pentru suflarea și curățirea conductelor de gaz, cum și pentru purificarea gazelor.

Presiunea aburului pentru procesul de gazificare la care admisia se face sub grătar este redusă, suficientă pentru a străbate încărcătura; în celelalte cazuri se cere o presiune de 3—4 at. Sursa de abur poate fi însuși gazogenul sau o stație aparte. În primul caz, aburul necesar poate proveni, fie din mantaua de abur, fie din evaporatoare-saturatoare.

Inițial s-a folosit o manta de răcire cu apă (fig. 55), pentru a împiedica topirea și arderea zgurii la peretele furnalului; ulterior, s-a trecut la utilizarea mantalei ca sursă de abur (fig. 56).

Secțiunea unei mantale variază între 100 și 500 mm. Mantaua este înzestrată în exterior cu orificii de curățire a pietrei depuse. Apa de alimentare poate fi nedecurizată, dacă servește numai la răcire (circa 50°C); dacă se depășește această temperatură sau se fabrică abur, atunci se alimentează cu apă purificată. Apa supraîncălzită în manta la 110°C, poate trece la un cazan alăturat, pentru colectare de abur, iar apa condensată este readusă în manta, printr-un dispozitiv de reglare. O parte din abur este trimis sub grătar. Se constată că gazogenele cu antracit produc surplus de abur, pe cînd cele cu turbă nu produc nici cantitatea necesară pentru insuflație.

Scanned with OKEN Scanner

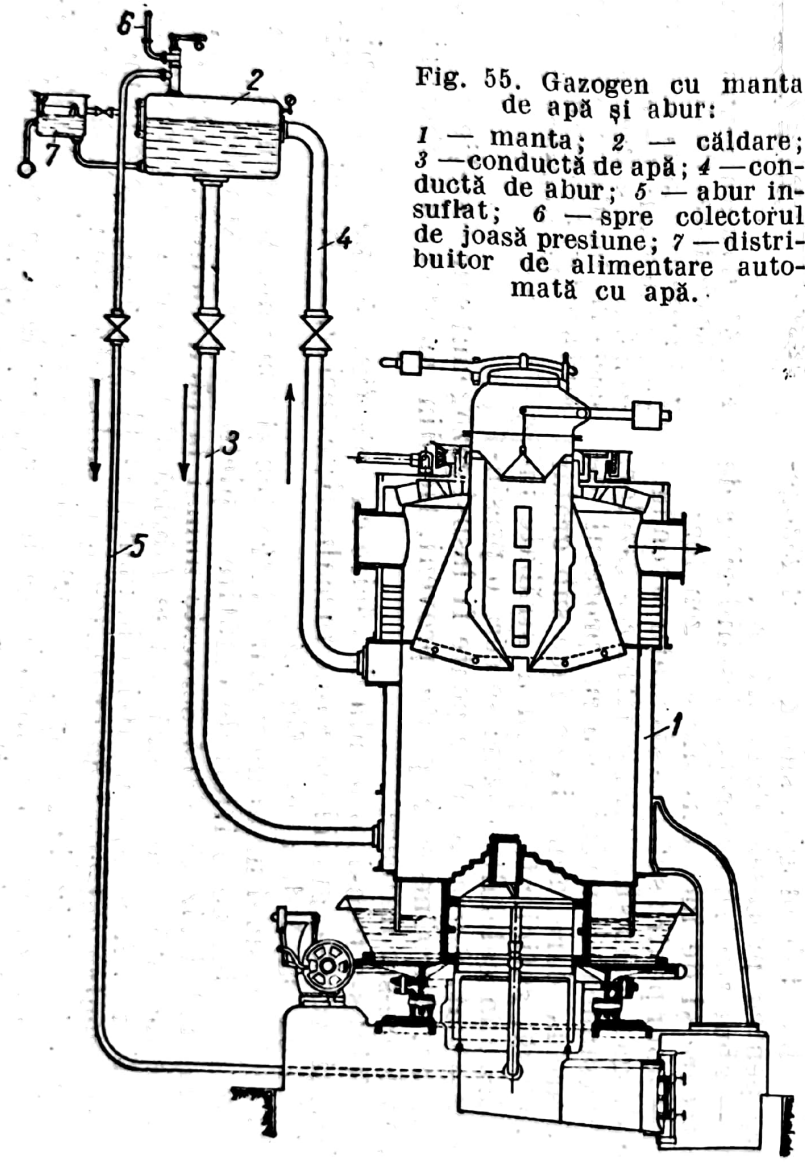


Fig. 55. Gazogen cu manta de apă şi abur:
1 — manta; *2* — căldare; *3* — conductă de apă; *4* — conductă de abur; *5* — abur insuflat; *6* — spre colectorul de joasă presiune; *7* — distribuitor de alimentare automată cu apă.

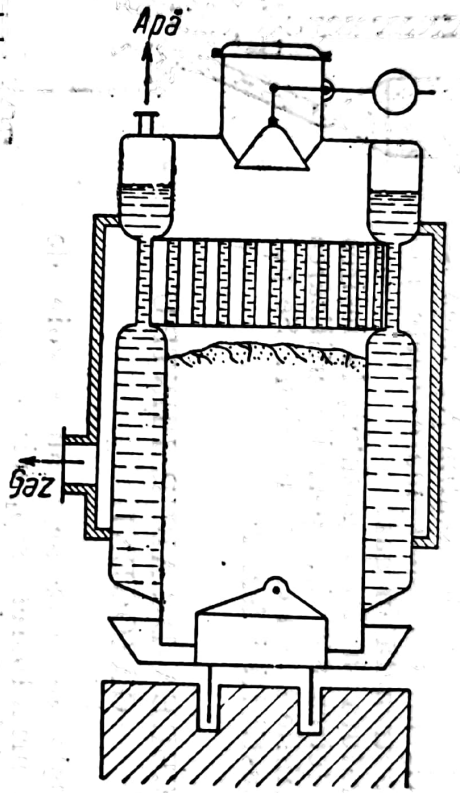


Fig. 56. Gazogen-cazan de abur.

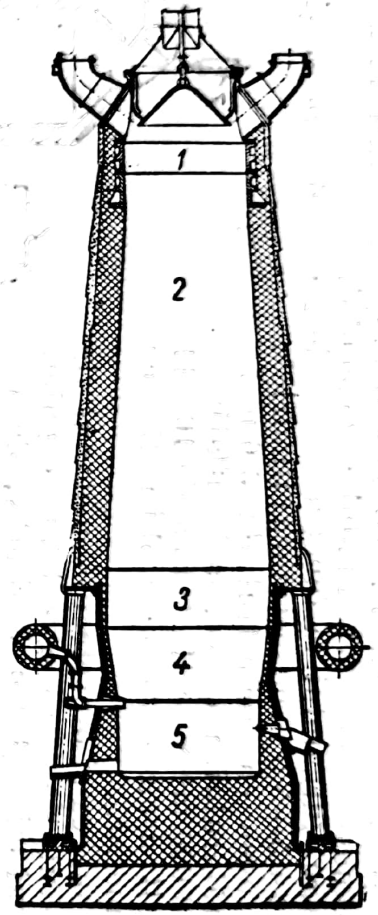


Fig. 57. Secţiune verticală în furnal:
1 — gură de alimentare; *2* — furnalul; *3* — cuvă; *4* — etalaj; *5* — vatră.

Cu gazogene-cazane (fig. 56) se obțin 0,5 — 1,0 kg abur de presiune joasă la 1 kg cocs gazificat. Se construiesc și gazogene-cazane de presiune înaltă cu țevi fierbătoare, în care se obțin 1,5 kg abur/1 kg cocs gazificat. Aburul fabricat este utilizat pentru gazogen (20—30%); restul trece la centrale de forță.

Randamentul total al unei centrale cu gazogen-cazan ajunge la circa 87%.

FURNALUL SIDERURGIC, GENERATOR DE GAZ

Furnalul siderurgic are drept scop fabricarea fontei; deoarece, însă, o dată cu fabricarea fontei se produc și cantități foarte mari de gaz combustibil, furnalul poate fi considerat și un gazogen.

Secțiunea unui furnal este reprezentată în fig. 57.

Materiile prime utilizate în furnal sînt: combustibil solid, cocs sau mangal (în unele cazuri turbă), minereuri de fier, fondanți.

Combustibilul solid are un dublu rol, și anume atît de sursă termică, cît și de reducător, prin oxidul de carbon format.

Consumul de combustibil, raportat la tona de material topit obținut, este de circa 1—1,2 t pentru fonta Martin, de 2,2—2,5 t pentru ferosiliciu, peste 2,5 t pentru feromangan.

Compoziția gazelor de furnal este dată în tabela 41.

Tabela 41. Compoziția și puterea calorifică a gazelor de furnal siderurgic

Compoziția gazelor, în %	Cu cocs, în %	Cu mangal, în %
CO_2	8—12	10—13
CO	28—31	24—28
H_2	1,5—3,0	7—8
CH_4	0,2—0,4	1—1,6
N_2	56—57	49—51
H_i, în kcal/m³N	900—1 060	1 000—1 280

Compoziția și puterea calorifică sînt foarte apropiate de acelea ale gazului de aer.

Cantitatea de gaz formată în furnal este de 3,8—4,25 m³ N/kg cocs și 3,5—4,0 m³N/kg mangal.

Randamentul termic al furnalului, ca gazogen, poate fi evaluat la circa 50%.

Carbonul combustibilului trece, aproape integral, în gaze. În fontă se reține 3,5 — 4,2%.

Bilanțul aproximativ al materialelor întrebuințate în furnalul cu cocs, pentru fonta Martin, este arătat în tabela 42, iar bilanțul termic al unui furnal, în tabela 43.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 42. Bilanţul de materiale întrebuinţate în furnalul cu cocs, pentru fonta Martin

Materiale	Consumul de materiale la 1 t fontă, în t	Trece în gaz	
		t	%
Aer	3,80	3,80	100
Cocs (cenuşă 12%; carbon în fontă 4%) . .	1,00	0,84	84
Minereu	1,70	0,45	27
Fondanţi	0,60	0,34	40
	7,10	5,43	

Tabela 43. Bilanţul termic al furnalului siderurgic pentru 1 kg fontă

Intrare	
Cantitatea de căldură produsă de arderea cocsului, în % . .	89—93
Căldura sensibilă a aerului insuflat, în %	6—9,5
Căldura de formare a zgurii, în %	1—1,3
Ieşire	
Cantitatea de căldură de reacţie din gaz de furnal, în % .	48—51
Căldura sensibilă a gazului, în %	4—6
Căldura sensibilă a fontei, în %	4—4,1
Căldura sensibilă a zgurii, în %	4,6—9,3
Reducerea minereului, în %	23—25
Alte consumuri, pierderi, în %	8—12
Randamentul termic η_g, în %	54,3—54,8
Consumul de cocs, în kg/kg	0,9—1,12

PRELUCRAREA GAZELOR COMBUSTIBILE PRODUSE DE GAZOGEN

α) **Conţinutul în umiditate, praf şi gudron.** Pentru utilizarea gazului sînt necesare o serie de procese de prelucrare, considerate ca o epurare a lui. Gazul la părăsirea gazogenului, este încărcat cu praf, cu gudron şi cu componenţi gazoşi indezirabili: bioxid de carbon şi, mai ales, hidrogen sulfurat. De asemenea, gazul are o temperatură înaltă. Modul şi gradul de prelucrare al gazelor de generator depind de scopul lor (motoare de gaz, cuptoare industriale, sinteză etc.), dar şi de combustibilul întrebuinţat (combustibili care dau sau care nu dau gudron).

De asemenea, gazul poate fi livrat, fie cald, pentru consumatori situaţi la foarte mică distanţă, fie rece, cînd este transportat la distanţă mare sau prin conducte cu ramificaţii. Gazul cald nu este purificat de gudron, care poate fi întrebuinţat astfel pentru combustie. În tabela 44 se arată temperatura gazelor combustibile, conţinutul în praf, umiditate şi gudron, pentru combustibilii sovietici.

Tabela 44. Date tehnice privind gazele de generator, pentru combustibili sovietici

Cărbunele prelucrat	Temperatura gazelor, în °C	Limitele conținutului, în g/m³N				
		umiditate	praf		gudron	
			limite	medii	limite	medii
Gaz de generator						
Antracit AM	390—680	40—100	4—25	10	—	—
Antracit AC	317—600	42—105	6—28	12	—	—
Huilă de gaz	600—680	70—100	11—17	15	8—15	10
Cărbune brun Lisiceansk	300—550	70—125	6—25	17	8—23	13
Cărbune brun Celeabinsk	106—335	160—280	11—12	15	7—29	15
Lignit Moscova	69—150	220—420	18—55	45	27—39	30
Turbă	70—120	260—520	—	15	18—51	37
Gaz de furnal						
Cocs	100—475	150—300	25—150	—	—	—

β) **Răcirea și uscarea gazului.** Pentru a fi transportat la distanțe mari sau în conducte ramificate, gazul trebuie răcit, deoarece suflantele nu pot lucra la temperaturi înalte. Răcirea reprezintă și o uscare ieftină a gazului. Ea se poate realiza prin răcitoare cu aer, cu apă, indirect sau direct, ca și la gazele de cocserie; în scrubere se mai pot întrebuința, ca umplutură, bucăți de cocs, dar numai pentru gaze fără gudron.

Schemele de fabricație a gazului rece depind de natura cărbunilor utilizați.

În cazul combustibililor care nu dau gudron, schema de fabricație a unui gaz rece se rezumă la curățirea lui de praf, la răcire pentru uscare și la comprimarea lui la presiunea cerută. Ea poate fi prevăzută sau nu și cu un dispozitiv de recuperare a căldurii sensibile a gazului. În fig. 58 este reprezentată o schemă de fabricare a gazului cu recuperare de căldură.

Fără recuperator, schema poate fi folosită la fabricarea unui gaz fierbinte.

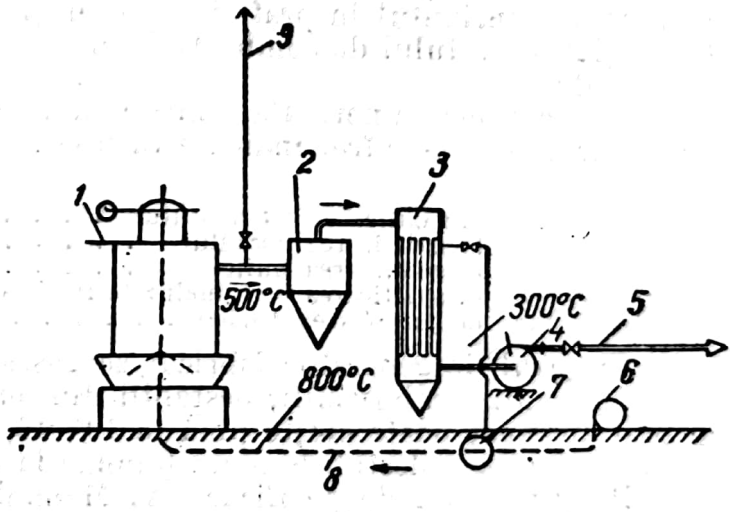


Fig. 58. Schema de fabricare a gazului de gazogen cu recuperare de căldură (gaz cald):
1 — gazogen; *2* — ciclon; *3* — recuperator de căldură *4* — suflantă de gaz; *5* — conductă de gaz la consumator; *6* — suflantă de aer; *7* — amestecător de abur și aer; *8* — conductă de aer și abur spre gazogen; *9* — tub de evacuare în atmosferă.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru combustibili care dau gudron, schema este reprezentată în fig. 59. Gazul, la ieşire din gazogen, trece printr-o coloană de răcire, spre un colector de gaz, iar gudronul condensat în răcitor se scurge din răcitor printr-o închidere hidraulică. Din colector, gazul trece la degudronare, într-un filtru electric, apoi la un turn de răcire (scruber), în care, prin compartimentul de

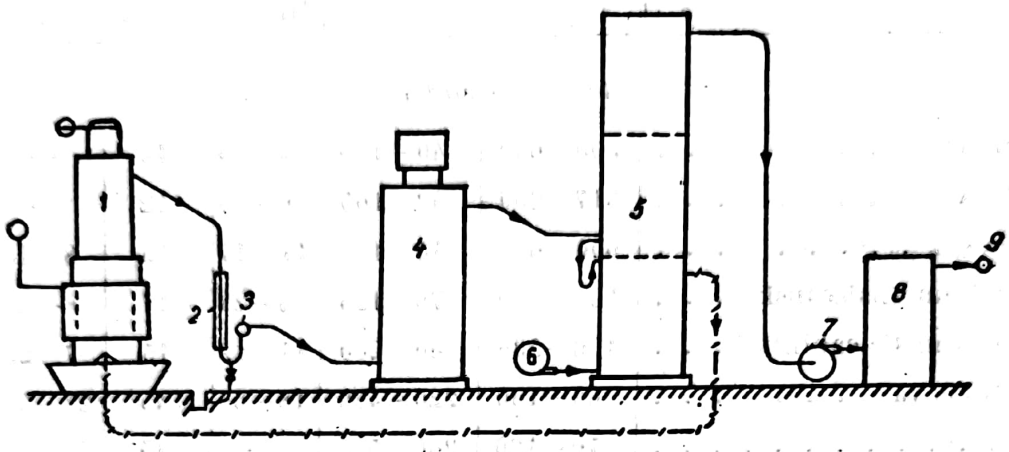


Fig. 59. Schemă de fabricare a gazului de gazogen, pentru combustibili care dau gudron (gaz rece):

1 — gazogen; *2* — coloană de răcire cu închizător hidraulic; *3* — colector de gaz; *4* — degudronator electric; *5* — scruber în trei trepte; *6* — suflantă de aer; *7* — suflantă de gaz; *8* — separator de picături; *9* — conductă de gaz spre consumator.

jos, se suflă aerul necesar gazogenului, cu o suflantă, astfel încît aerul se încarcă cu vapori de apă. Un aspirator trage gazul din răcitor printr-un separator de picături şi îl trimite, pe o conductă de distribuţie, spre consumator.

γ) **Epurarea gazului.** Epurarea gazului se face prin mai multe operaţii.

Desprăfuirea gazului. Cantitatea de praf antrenată în gazul de generator depinde de conţinutul în praf şi în mărunţi al cărbunilor gazificaţi, dar şi de înălţimea stratului de combustibil, de gradul de solicitare şi de construcţia gazogenului.

La funcţionarea normală, cantitatea de praf antrenată nu trebuie să depăşească următoarele cifre, indicate în procente din greutatea combustibilului:

	%
la gazificarea antracitului	3,8
la gazificarea cocsului	4,5
la gazificarea hulei	4,5
la gazificarea cărbunelui brun şi a lignitului .	5,5
la gazificarea turbei	2,0

În gazul de generator fabricat se găsesc, în medie, 2—5 g praf/m³ gaz. Totuşi, la unii combustibili, nestabili din punct de vedere termic, conţinutul în praf antrenat poate creşte pînă la 10—15 g/m³. La gazul de furnal, cantitatea de praf este destul de mare (ajunge la 25—100 g/m³).

Pentru modul de purificare, v. Manualul inginerului chimist vol. III, secţ. „Separarea gazelor de pulberi şi ceţuri".

Degudronarea gazului. Degudronarea gazului se asigură atît prin condensare în instalaţiile respective, coloană montantă, scrubere etc., cît şi prin filtru electric sau prin dezintegrator.

Cantitatea de gudron obţinută la gazificare la 1 kg combustibil şi aceea antrenată de 1 m³ gaz fabricat sînt date în tabela 45.

Tabela 45. Cantitatea de gudron obținută la gazificare și antrenată în gaz

Cărbunele prelucrat	Gudronul format, în %	Gudronul conținut în gaz, în g/m³
Antracit și cocs	—	—
Huilă	pînă la 3,4	pînă la 10
Cărbune brun	pînă la 3,0	pînă la 20
Turbă	pînă la 5,7	pînă la 40
Lemn	pînă la 9,0	pînă la 70

Extragerea gudronului se impune, atît pentru valorificarea lui, cît și pentru a împiedica depunerile pe conducte. Ea se poate efectua cu ajutorul unor filtre electrice sau pe cale mecanică. Cea mai eficace degudronare mecanică se face cu un dezintegrator Theissen (care este un separator centrifugal cu lichid de spălare).

Comparînd gradul de degudronare al dezintegratorului, cu acela al filtrelor electrice, se constată că degudronarea în filtrele electrice este mai înaintată (90—98%) față de degudronarea cu dezintegrator, care nu poate fi mai mare decît 60—70%. De asemenea, consumul de energie electrică este de 0,75 kWh/1 000 m³ gaz la filtrele electrice, față de 5—10 kWh/1 000 m³ gaz, la dezintegrator; în schimb, dezintegratorii sînt mai ieftini, mai simpli și mai siguri în lucru.

Desulfurarea gazelor este, de asemenea, luată în considerație în unele cazuri (v. cap. IV, „Combustibilii solizi").

δ) **Uscarea gazului**. Umiditatea în gaz provine atît din umiditatea introdusă cu agentul de gazificare și rămasă nedescompusă, cît și din aceea a combustibilului. Conținutul în umiditate al gazului este, în general următorul:

	g/m³ gaz
la gazificarea antracitului	40—80
la gazificarea huilei	80—120
la gazificarea cărbunelui brun și a lignitului . .	200—300
la gazificarea turbei	300—500
la gazificarea lemnului	300—500

Eliminarea vaporilor se face prin spălare în scrubere cu apă rece.

CENTRALE DE GAZ

În locurile unde se prelucrează cantități mari de gaz, stația de gazificare devine o centrală de gaz.

Ținînd seama de calitatea gazului, impusă de consumator, centralele de gaz se pot grupa în:

— centrale de gaz cald;
— centrale de gaz rece;
— centrale de gaz rece cu recuperare de gudron de calitate;
— centrale de gaz de apă.

Centralele sînt așezate, în general, în clădiri construite numai din trei pereți, pentru a asigura ventilația necesară cantităților mari de căldură rezultată din radiație.

Scanned with OKEN Scanner

În înălţime, centrala este împărţită în trei etaje:

Etajul inferior, la nivelul podelei, constituie etajul de cenuşă, în care se îndepărtează zgura.

Al doilea etaj constituie platforma de manipulare, pe care se fac toate operaţiile de deservire a staţiei: încărcarea combustibilului, amestecarea, reglarea aburului şi a aerului, controlul zonelor, manipularea ventilelor etc.

Al treilea etaj, etajul superior, este culoarul silozurilor.

Exploatarea centralelor de gaz. Exploatarea unei centrale se divide în trei perioade, şi anume:

— perioada de pregătire, înainte de pornire;
— perioada de pornire;
— perioada de exploatare curentă.

Perioada de pregătire constituie perioada de încercare şi de verificare a instalaţiei. În această perioadă se mai verifică elementele mobile, prepararea şi transportul cărbunilor.

Perioada de pornire este aceea în care se fac încercări la cald, însoţite de verificarea funcţionării fiecărui element al instalaţiei şi de stabilirea parametrilor de lucru.

Perioada de exploatare curentă cuprinde condiţiile de aprindere şi de oprire a gazogenelor şi a centralei, conducerea exploatării şi preîntîmpinarea accidentelor.

Aprinderea unui gazogen se face numai după deconectarea lui de restul instalaţiei de scurgere a gazului şi după ce s-a controlat dacă rezervorul de apă şi mantaua de apă sînt umplute. Vana de la ţeava de eşapament trebuie să fie deschisă, iar închizătorul hidraulic de sus nu trebuie să aibă apă.

Înainte de aprindere se pune pe grătar un strat de zgură cu grosimea de 100—150 mm, cu granulaţia de circa 25 mm. Peste zgură se pune un strat de lemne uscate, se împrăştie puţin talaş de lemn sau surcele şi se aprinde în mai multe locuri. Tirajul este asigurat prin eşapament şi prin închizătorul hidraulic de sus, care, neavînd apă, lasă să iasă gazele arse.

După ce s-a format un strat de mangal incandescent şi uniform, cu înălţimea de circa 150—200 mm, se pune apă la închizătorul hidraulic de sus, se porneşte uşor ventilatorul şi se descarcă 1—2 cutii de cărbune. După ce cărbunele devine incandescent şi bine nivelat, se alimentează în continuare, în porţiuni, iar cînd stratul incandescent de cărbune ajunge la înălţimea de 150—200 mm, se măreşte insuflaţia şi se intensifică alimentarea. Încărcătura de cărbune devine normală, în general, după 3—4 ore de la încărcare. Concomitent se face şi analiza gazului; cînd se constată că oxigenul din gaz atinge 0,3—0,8%, se conectează cu instalaţia.

Operaţiile descrise mai sus presupun că, în reţea, se află gaz de gazogen, de la operaţiile anterioare. În cazul pornirii unei centrale nou construite, gazul din unul dintre gazogene este lăsat să intre în reţea, la pornire, iar gazul de la celelalte gazogene este evacuat prin eşapament. Se îndepărtează, astfel aerul din instalaţiile de pe reţea pînă la introducerea gazului, din toate gazogenele, în reţea.

Dacă se schimbă combustibilul utilizat curent, trebuie făcute totdeauna încercări prealabile.

Pentru reglarea funcţionării se va stabili o coordonare a lucrului în centrală cu acela din secţiile consumatoare de gaz.

Desprăfuitorii trebuie curăţiţi zilnic, fără a fi deconectaţi, iar conductele, periodic, ca şi scruberele, dar numai după deconectarea lor de reţea.

Opririle gazogenelor, separat, sau a întregii centrale, pot fi neprevăzute sau prevăzute.

Scanned with OKEN Scanner

Deranjamentele pot fi uneori periculoase. Astfel, dacă ventilatorul de aer s-a oprit, gazul din gazogen poate să pătrundă în ventilator sau în conducte și să producă explozii; sau, la oprirea centralei, prin răcirea gazului și condensarea vaporilor de apă, se produce o rarefiere, care duce la absorbții de aer în sistem prin neetanșeitățile instalației și poate să formeze un amestec exploziv. Acestea pot fi evitate prin manipularea vanelor și a ventilelor montate în acest scop la instalații.

Pentru deconectarea unui gazogen care funcționează sub presiune, se micșorează întîi presiunea sub grătar pînă la minimum, se deschide vana pe conducta de eșapament și, numai după aceea, se deconectează gazogenul de rețea; se oprește complet insuflația, astfel încît gazogenul rămîne cu tirajul slab al eșapamentului.

Dacă se oprește centrala pe scurt timp — noaptea — se deconectează consecutiv toate gazogenele, cum s-a arătat mai sus. Gazul este evacuat, din întreaga instalație prin insuflație cu abur; evacuarea se face prin țeava de eșapament de pe conductă spre consumator.

La opriri bruște ale gazogenelor individuale, gazogenul se leagă imediat cu atmosfera și se izolează restul instalației prin închiderea ventilului de legătură cu rețeaua.

La explozii, într-un punct anumit, se izolează locul exploziei, prin manevrarea vanelor de dinaintea și după locul exploziei și se face o aerisire intensă a încăperii de lucru. Se prevăd instrucțiuni speciale pentru fiecare caz posibil și se face instructajul personalului.

Pentru a preîntîmpina pătrunderea gazului în conducta de aer, la scăderea bruscă de presiune, se montează pe conducta de aer, un ventil de inversare, în apropierea insuflației. De asemenea, se prevăd ventile de siguranță pentru evitarea exploziilor; ele se montează în diferite locuri din instalație, la coturile și capetele conductelor etc.

ELEMENTE DE CALCUL AL INSTALAȚIEI DE GAZIFICARE

a) Presiunea aerului de insuflație

Suflanta de trimitere a aerului sub grătar trebuie să asigure o presiune cel puțin egală cu:

$$R = R_c + R_{cg} + R_g, \tag{66}$$

în care: R_c și R_{cg} sînt rezistențele hidraulice ale încărcăturii de cărbune și în conductele de gaz;

R_g este presiunea gazului, necesară pentru arderea normală în arzătoarele consumatorului.

În tabela 46 este arătată rezistența hidraulică a stratului de combustibil.

Suma $R_{cg} + R_g$, care reprezintă presiunea sub capacul gazogenului, nu trebuie să depășească 50—60 mm col. apă, deoarece presiunile mai înalte provoacă scurgeri de gaz în încăperi. Totuși, dacă presiunea depășește aceste cifre, înseamnă că sînt rezistențe pe conducte și se va trece imediat la curățirea lor.

În cazul unei instalații complicate, sau cu rețea lungă și ramificată, scurgerea gazului în sistem trebuie ajutată prin adăugarea unei alte suflante. Suflantele de aer vor fi așezate totdeauna într-o regiune în care gazul ajunge răcit și lipsit de gudron și de pulbere, atît pentru a se evita depuneri în suflantă cît și pentru a nu se mări consumul de energie la suflantă prin aspirarea și refularea unui gaz cald, avînd o greutate specifică mai mică.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 46. Rezistenţa hidraulică a combustibilului în gazogen

Cărbunele prelucrat	Tipul grătarului	Solicitarea, în kg/m²·h	Înălţimea stratului, în mm	Rezistenţa hidraulică, în mm col. apă
Turbă	T	244	7 000	180
	T	288	7 000	162
	T	271	7 000	167
	T	254	7 000	125
Cărbune de Celeabinsk:				
a) 35—150 mm	T	212	2 600	146
b) 10— 50 mm	T	212	2 600	208
Antracit	D	128	1 000	160
	D	140	1 000	185
	D	165	1 000	191
	D	214	1 000	350

b) Calculul unei instalaţii de gazificare pentru gaz mixt

La calcularea unei instalaţii se consideră:

1. *Elementele cunoscute*:

a) Compoziţia procentuală a componenţilor elementari din cărbune: $C + H_2 + S + N_2 + O_2 +$ umiditate + + cenuşă = 100%.

b) Compoziţia gazului, care poate fi calculată, teoretic, dar care practic, se ia din datele experimentale.

Compoziţia gazului uscat va fi:

$$CO_2 + CO + H_2 + CH_4 + C_m H_n + O_2 + H_2S + N_2 = 100\%.$$

c) Necesarul de gaz al uzinei consumatoare.

2. *Elementele de calculat.*

a) Producţia de gaz uscat la 1 kg combustibil se deduce din bilanţul carbonului.

Carbon în zgură.

Dacă se notează cu: C_{zg} — carbonul în zgură la 1 kg combustibil, în %; $C_{en\ zg}$ — cenuşă în zgură în %; y — conţinutul în carbon, în % din greutatea zgurii uscate, atunci:

$$C_{zg} = C_{en\ zg} \cdot \frac{\text{cenuşă} \cdot y}{100 - y}. \qquad (67)$$

Carbon în gazul uscat

Dacă se notează cu: C_{gaz} — carbonul în gazul uscat, în %; C_{ant} — carbonul antrenat de gaz, în pulbere, în %; C_{gud} — carbonul corespunzător gudronului format, în %; C_{tot} — carbonul total în combustibil, în%; C_{zg} — carbonul din zgură, în %, atunci carbonul aflat în gazul uscat va fi:

$$C_{gaz} = C_{tot} - (C_{zg} + C_{ant} + C_{gud}); \qquad (68)$$

Scanned with OKEN Scanner

pentru formarea a 1 m³N de CO_2 se consumă $\frac{12}{22,4} = 0,536$ kg carbon; pentru formarea a 1 m³N de CO se consumă $\frac{12}{22,4} = 0,536$ kg carbon; pentru formarea a 1 m³N de CH_4 se consumă $\frac{12}{22,4} = 0,536$ kg carbon; pentru formarea a 1 m³N C_mH_n se consumă $0,536 \cdot m$ kg carbon (m fiind numărul de atomi de carbon din moleculă). Deci, conținutul în carbon aflat în 1 m³N gaz uscat, C'_{gaz} va fi în %:

$$C'_{gaz} = 0,536\ (CO_2 + CO + CH_4 + 2C_2H_4),$$

în care C_mH_n a fost considerat ca C_2H_4; rezultă următoarele relații:

Producția de gaz uscat pentru 1 kg combustibil, în m³N/kg, va fi:

$$V_{gaz\ uscat} = \frac{C_{tot} - (C_{zg} + C_{ant} + C_{gud})}{0,536\ (CO_2 + CO + CH_4 + 2C_2H_4)}. \qquad (69)$$

b) Calculul umidității din gaz, în g/m³ N gaz uscat, se deduce din bilanțul hidrogenului. Din totalul de hidrogen din combustibil, o parte trece în gudron, o altă parte se află în praful de cărbune antrenat, iar a treia parte trece în gaz ca atare. Tot în gaz mai intră hidrogen din umiditatea combustibilului și hidrogen din insuflația de abur.

Printr-un raționament analog cu cel de la bilanțul carbonului se ajunge la relația:

$$g_{abur} = \frac{90[H - H_{gud} - H_{ant} - 0,0899\ V_{gaz\ uscat}\ (H_2 + H_2S + 2CH_4 + 2C_2H_4)]}{V_{gaz\ uscat}} + \frac{10\ U + 1\,000\ U_{vap}}{V_{gaz\ uscat}}, \qquad (70)$$

în care: g_{abur} reprezintă umiditatea din gaz, în g/m³N gaz uscat;

$H_{gud} + H_{ant}$ — hidrogenul din gudron și cel antrenat, în %;

U — umiditatea combustibilului, în kg/kg combustibil;

U_{vap} — consumul de abur la gazificare, în kg/kg combustibil.

Deci, volumul vaporilor de apă din gazul de generator, în m³N/kg combustibil, este:

$$V_{abur} = \frac{0,001\ V_{gaz\ uscat} \cdot g_{abur}}{0,804},$$

iar gazul umed, în m³N/kg combustibil, va fi:

$$V_{gaz\ umed} = V_{gaz\ uscat} + V_{abur}.$$

c) Consumul de aer pentru gazificare, în m³N/kg combustibil, se calculează din bilanțul azotului:

$$V_{aer} = \frac{V_{gaz\ uscat} \cdot N_2 - \frac{N_2}{1,251}}{79}. \qquad (71)$$

Scanned with OKEN Scanner

3. *Calculul capacităţii de instalare.* Se stabileşte: V_{max}, consumul maxim orar de gaz, în m³N/h; V_{med}, consumul mediu orar de gaz, în m³N/h.

a) Capacitatea termică a instalaţiei, în milioane kcal/h, va fi:

$$Q = 10^{-6} \cdot V_{med} \cdot H_i. \tag{72}$$

b) Consumul maxim şi mediu de combustibil orar, în kg/h, este:

$$Comb_{max} = \frac{V_{max}}{V_{gaz\ uscat}}; \tag{73}$$

$$Comb_{med} = \frac{V_{med}}{V_{gaz\ uscat}}; \tag{74}$$

sau

$$Comb_{max} = \frac{V_{max} \cdot H_{i\ gaz}}{H_{i\ comb} \cdot \eta}, \tag{75}$$

în care: η este randamentul chimic de gazificare:

$$\eta = \frac{V_{gaz\ uscat} \cdot H_{i\ gaz}}{H_{i\ comb}}.$$

c) Numărul de gazogene necesare instalaţiei va fi:

$$n = \frac{Comb_{max}}{Sb} + k, \tag{76}$$

în care: S este suprafaţa secţiunii cuvei gazogenului, în m²; ea se fixează cu ajutorul tabelei 32;

b — solicitarea de gazificare, în kg/m²·h, ale cărei valori sînt date în tabela 33;

k — numărul unităţilor de rezervă (pînă la 7 bucăţi — o rezervă, pînă la 12 bucăţi — două rezerve, pînă la 25 bucăţi — trei rezerve).

GAZIFICAREA SUBTERANĂ A CĂRBUNILOR

Gazificarea subterană, cum a arătat Mendeleev, este destinată să valorifice zăcămintele de cărbuni de calitate inferioară şi să atace stratele subţiri, care din cauza lipsei de rentabilitate sînt inexploatabile prin lucrările miniere curente. Balastul necombustibil din unele strate de cărbuni face prohibitiv şi transportul la distanţă.

Dacă se ţine seamă şi de faptul că munca în mine se reduce la minim, se poate înţelege importanţa procesului de gazificare subterană.

În U.R.S.S. s-a trecut la stadiul semiindustrial al gazificării subterane încă din anul 1936.

Scanned with OKEN Scanner

În principiu, la gazificarea subterană, o porțiune dintr-un strat de cărbune este transformată într-un gazogen uriaș, cu zonele caracteristice ale proceselor termochimice din gazogen și cu produse analoge.

Metodele propuse pot fi clasificate în: metode cu fărîmarea cărbunilor în strat și metode fără fărîmare. Deoarece, pentru a micșora prețul de cost și munca în mine, lucrările tind să fie reduse la minim, propunerile prezentate s-au referit la procedee cu puț, limitînd lucrările la forarea unor deschideri de acces în strat și la evacuarea gazelor fabricate.

Metoda cu fărîmarea cărbunilor necesită lucrări miniere costisitoare. Se izolează o porțiune de strat — un panou de cărbune — printr-un zid de piatră. Trei puțuri tăiate în strat (fig. 60) servesc pentru acces, pentru ventilație și pentru gaz. O galerie de bază leagă primele două galerii.

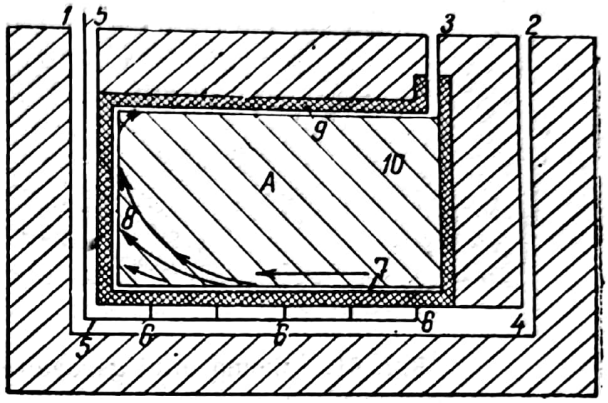


Fig. 60. Schema gazogenului subteran, cu fărîmarea stratului:
1 — puț de acces; *2* — puț de ventilație; *3* — puț de foc; *4* — galerie; *5* — tuburi pentru introducere de abur și aer; *6* — duze; *7* — canal de aprindere; *8* — puț de extracție; *9* — canal de foc; *10* — puțuri în diagonală.

Prin niște tuburi cu acces în galerie se trimite aer și abur, distribuite, pe un canal de aprindere, prin duze. În canalul de aprindere se introduc lemne uscate, care se aprind pentru amorsarea combustiei. Gazele formate trec printr-un puț de extracție și printr-un canal de foc și ajung la suprafață. Exploziile provocate în puțurile diagonale, prin introducerea de exploziv, înainte de aprindere, erau destinate să fărîme cărbunii, formînd zone de penetrație și de circulație a gazelor.

Această metodă, pe lîngă faptul că este costisitoare, nu permite o stăpînire a proceselor în strat.

Metoda fără fărîmare numită *metoda curentului*, a fost aplicată, cu succes la Gorlovka, într-un strat de huilă cu unghiul de cădere de 75—80° și cu grosimea de 0,5—1,9 m.

Două puțuri de extracție verticale (fig. 61) ating culcușul stratului. Ele sînt unite printr-o galerie executată în strat, formînd panoul gazogenului subteran.

Aprinderea se face cu lemne, într-un capăt al galeriei. Aerul este insuflat prin tubul din unul din puțuri, iar gazele trec prin galerie și sînt evacuate prin celălalt puț.

În stînga este reprezentat un panou pregătit pentru aprindere, iar în dreapta, un panou în funcțiune. Contactul cu zona de combustie provoacă fisurarea cărbunelui din apropiere și asigură canalele de contact dintre cărbune și gazele reactive.

La o insuflație de aer s-a obținut un gaz cu circa 1 000 kcal/m³N; cu un amestec de aer cu 50% oxigen, gazul ajunge la circa 1 700 kcal/m³N.

În regiunea Moscova s-a construit o centrală de gaz, prin metoda fără fărîmare și fără galerii orizontale, adecvată stratelor de cărbuni care se fărîmă ușor la contact termic, numită metoda *prin infiltrare*. După această metodă, gazul format trece prin cărbunele fărîmat termic, pînă la puțul de gaz. Gazul are puterea calorifică de circa 900 kcal/m³N și este utilizat în cazane, în uzinele învecinate.

Scanned with OKEN Scanner

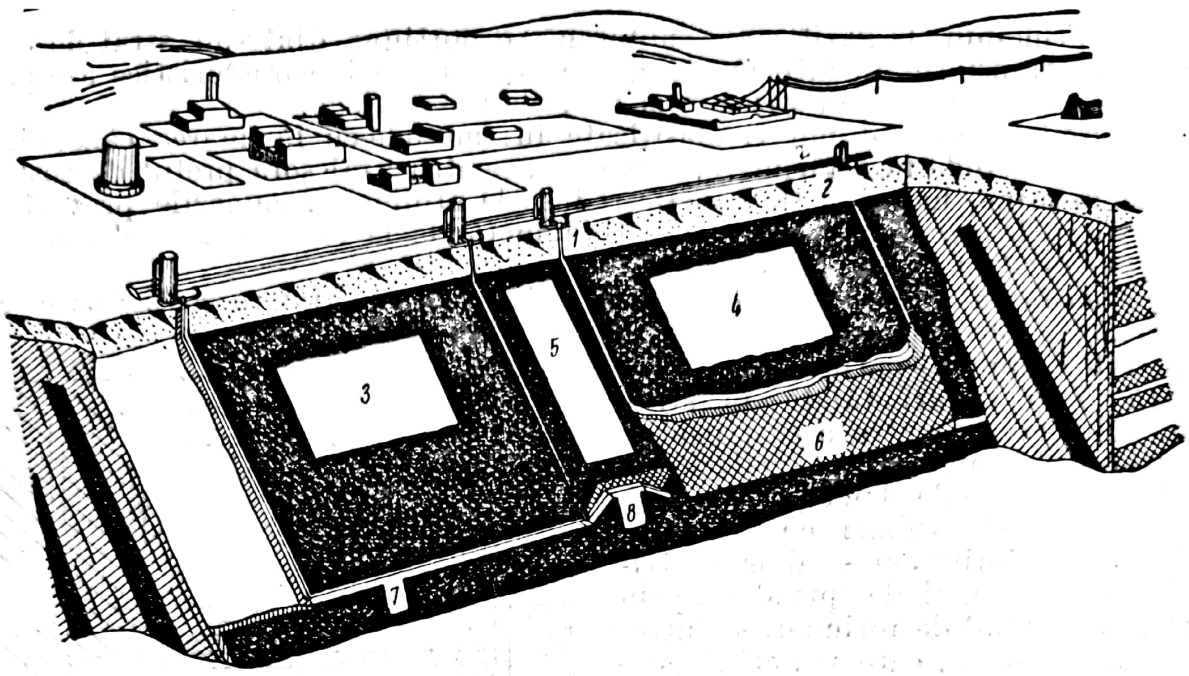


Fig. 61. Schema unui gazogen subteran prin metoda curentului:
1 — suflarea aerului; *2* — ieşirea gazelor; *3*, *4* — panouri de cărbune pregătit pentru gazificare; *5* — cărbune rămas între panouri; *6* — cenuşă; *7* — galerie de foc; *8* — galerie transversală de pătrundere.

Compoziţia gazelor fabricate după cele două metode fără fărîmare este următoarea:

Gazul	Cu galeria orizontală (metoda curentului), în %	Fără galerie orizontală (metoda infiltrării), în %
CO_2	9—11	14—16
O_2	0,2—0,3	—
CO	15—19	8—10
H_2	14—17	17—20
CH_4	1,4—1,5	1
N_2	53—55	57—58

Gazul poate fi întrebuinţat la motoarele cu explozie şi la turbinele de gaz ale centralelor electrice.

BIBLIOGRAFIE

1. Andonie G. St., Transportul şi distribuţia gazelor combustibile, Bucureşti, Cartea Romînească, 1945.

2. Белов К. А., Улавливание химических продуктов коксования. Харьков — Москва, Металлургиздат, 1948.

3. Constantinescu Mircea, Contribuţia rezervelor de gaz metan din Ardeal la dezvoltarea mijloacelor de comunicaţie şi transport, Lucrările celui de al 16-lea Congres A.G.I.R. (1945), vol. I, p. 2, 10.

4. Dănăilă N., Piatkovski Th., Bull. de l'Acad. Roum. XIX, 1—3 (1937). Beiträge zum Studium der Wasserstofferzeugung durch die thermische Zersetzung des Methans und der Petroleumfraktionen.

5. Егоров Н. Н., Альтриев М. М., Зыков Д. Д., Очистка от серы коксовального и других газов, Москва, Металлургиздат, 1950.

6. Гинзбург В. Б., Газификация низкосортного топлива, Москва, Промстройиздат, 1950.

7. Гомельский А. З., Аппаратчики коксохимических производств, Харьков — Москва, Металлургиздат, 1949.

8. Lebedev P. D., Sciukin A. A., Termotehnica industrială (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1951.

9. Mihailenko A. I., Combustibili şi cuptoare metalurgice (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1951.

10. Nikitin V. A., Instrumente de control şi măsurare în prelucrarea ţiţeiului (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1952.

11. Нусинов Г. О., Обработка горючих газов, 1942.

12. Смирнов А. С., Технология углеводородных газов, Москва — Ленинград, Гостоптехиздат, 1946.

13. Шишаков Н. В., Основы производства горючих газов, Москва — Ленинргад, Госэнергоиздат, 1946.

14. Ştefănescu M., Producţia de gaze din zăcămintele petrolifere, Comunicările AITIM, Lucrări tehnice, p. 4—11, 1939.

V. PRELUCRAREA GUDROANELOR

ÎNSUȘIRI. COMPOZIȚIE

GENERALITĂȚI

α) **Denumire.** Gudronul de cărbune este condensatul uleios obținut prin răcire moderată (cu apă), la presiune atmosferică, din gazele care părăsesc cuptoarele instalațiilor de carbonizare industrială (*distilare destructivă* la peste 450°C, în absența oxigenului) a unor anumite tipuri de cărbuni. Separarea fazei lichide de faza gazoasă se face, final, în aparate diferite (separatoare de șoc, separatoare electrostatice de tip Cotrell, dezintegratoare etc.), conținutul de gudron al gazului reducîndu-se la 0,06 — 0,5 g/m³.

Captarea fracțiunilor condensabile, din produsele volatile ale proceselor de carbonizare industrială, se face în două etape; se obțin respectiv:

— *gudronul*, în urma răcirii și degudronării gazelor, cum s-a arătat mai sus;

— *uleiul ușor* (respectiv **benzinele**, în cazul semicarbonizării), obținut prin mijloace speciale (absorbție, adsorbție pe substanțe solide granulate, răcire puternică).

În instalația de recuperare se realizează o condensare fracționată a gudronului, fracțiunile colectate fiind în următoarele proporții aproximative:

	% vol.
din barilet și colectoare	70
din răcitoare primare	21
din separatoare electrostatice	9
Total . . .	100

Faza lichidă totală este constituită din apele amoniacale și din gudroane, care, fiind nemiscibile, se separă după densitate.

Gudroanele se separă ca strat uleios, în decantoarele instalației de recuperare a produselor volatile ale distilării uscate.

La început, nu se recuperau din gaze decît gudroanele. Față de temperatura pînă la care este condus procesul de carbonizare (se consideră temperatură „joasă" intervalul 450-600°C și temperatură „înaltă" intervalul 900—1 100°C), se obișnuiește să se clasifice gudroanele în următoarele tipuri:

— *gudron de temperatură joasă*;

— *gudron de tip mixt*, avînd caracteristici intermediare;

— *gudron de temperatură înaltă*.

Scanned with OKEN Scanner

Tipul intermediar este constituit fie din *gudroane de temperatură mijlocie*, fie din gudroane provenite, la o anumită temperatură (joasă sau înaltă), dintr-un anume tip de cuptor sau retortă (pentru temperatură joasă sau pentru temperatură înaltă) care produce gudron de tip mixt, datorită condiţiilor specifice în care decurge procesul (dimensiunile cuptorului şi ale spaţiului liber de deasupra şarjei de cărbune, viteza de încălzire etc.). Deci, denumirile de *gudron de temperatură joasă* (sau *de semicocs*) şi *gudron de temperatură înaltă* (sau *de uzină de gaz*, respectiv *de cocsărie*) sînt o indicaţie a procesului din care a rezultat produsul, dar nu îl caracterizează constitutiv decît în linii largi şi în cazul general.

Gudronul de temperatură joasă este numit şi gudron primar, deoarece din el, la temperaturi superioare, se poate produce gudronul de temperatură înaltă.

β) **Aspect.** Gudronul de temperatură joasă poate fi, la temperatura camerei, fluid sau congelat; este uleios, brun (în straturi subţiri este galben-roşu pînă la vişiniu). Cînd este colectat recent, miroase a hidrogen sulfurat sau a sulfură de amoniu; în general, are miros accentuat de fenoli (el nu trebuie să miroasă a naftalină).

Gudronul de temperatură înaltă este negru vîscos, cu aspect de smoală, cu miros de naftalină şi de compuşi de sulf.

PROVENIENŢA

Randamentul şi caracteristicile fizico-chimice ale produselor carbonizării industriale a cărbunilor depind de:

— natura şi originea cărbunelui supus operaţiei;
— temperatura procesului;
— modul cum este condusă operaţia (modul în care temperatura variază cu timpul);
— tipul şi construcţia instalaţiilor în care se conduce carbonizarea.

1. Natura cărbunelui supus operaţiei de carbonizare intervine în caracterizarea producţiei de gudroane, în special prin conţinutul în materii volatile. Cu toate că reacţiile chimice petrecute în timpul încălzirii cărbunelui, în absenţa aerului, sînt în bună parte necunoscute, s-a stabilit, totuşi, că partea cea mai mare din gudroanele obţinute se datoresc substanţelor bituminoase din cărbune. S-a dovedit astfel, experimental, că randamentul în gudron de la distilarea materiilor bituminoase extrase cu dizolvanţi (din cărbune) este cu mult mai mare decît randamentul în gudron ce se poate obţine de la pirogenarea cărbunelui deja epuizat prin extracţie. De exemplu, antracitul (pentru care conţinutul de materii volatile, determinat în laborator, este de aproximativ 4%) nu se supune carbonizării industriale pentru scopuri comerciale, nu aglutinează (deci nu dă un cocs corespunzător folosirii în metalurgie), nu dă gudroane, nici ulei uşor, ci numai cantităţi mici de gaz. Cantitatea de gudroane primare produse, cum şi însuşirile acestora, depind de raportul dintre conţinutul de substanţe bituminoase şi conţinutul de substanţe humice.

2. Temperatura este factorul major care determină caracteristicile calitative şi cantitative ale gudroanelor produse.

Vaporii de gudron produs la temperatură joasă, trecînd prin zone de temperatură ridicată, se descompun parţial, căpătînd şi caractere de gudroane de temperatură înaltă. În diagrama din fig. 1 este arătat [7] un exemplu de

Scanned with OKEN Scanner

variație în raport cu temperatura a producției procentuale (în greutate) de cocs, gudron, ape amoniacale, ulei ușor și gaze, în cazul unei huile.

La 400—600°C, distilă din cărbune:

— derivați aromatici oxigenați, care provin din descompunerea substanțelor humice și a resturilor de lignină;

— oxid de carbon, hidrocarburi aromatice, rezultate din acizii humici, prin decarboxilare;

— hidrocarburi parafinice solide, ceruri și rășini, care distilă ca atare, fără descompunere;

— hidrocarburi cu greutate moleculară mai mică, alcooli, cetone și se degajă bioxid de carbon și apă, provenite din descompunerea polimerilor policiclici ai acizilor grași nesaturați;

— derivați ai piridinei.

Proporțiile de repartiție ale produselor carbonizării, cînd procesul este condus pînă la temperaturi superioare, sînt parțial dirijate de rezultatul trans-

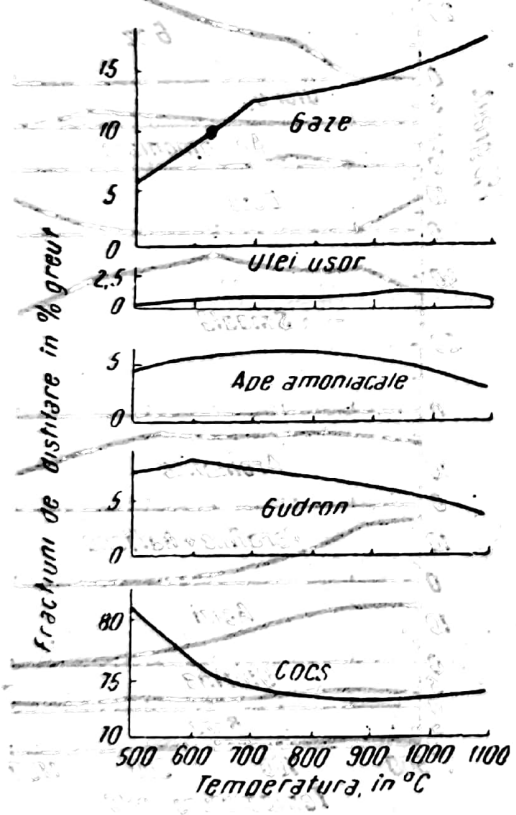


Fig. 1. Variația în raport cu temperatura a producției procentuale de cocs, gudron, ape amoniacale, ulei ușor și gaze, în cazul unei huile.

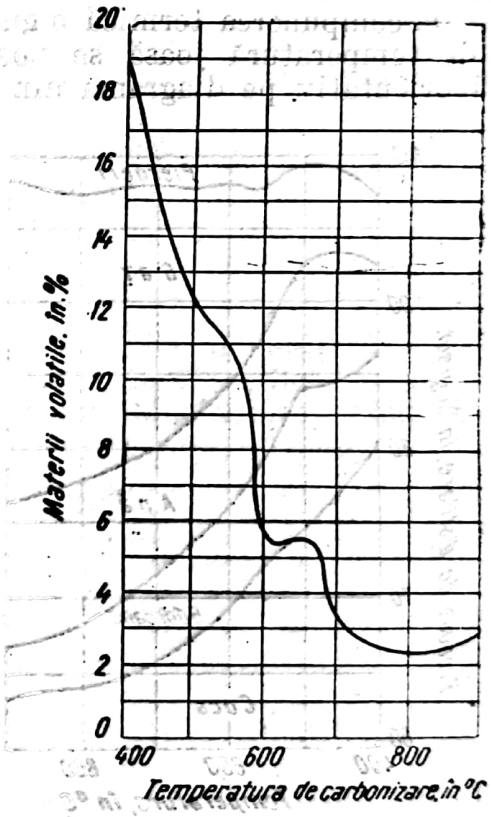


Fig. 2. Restul de materii volatile conținute în cocs, în funcție de temperatura de carbonizare a huilei.

formărilor chimice pe care le suferă gudronul de temperatură joasă, datorită temperaturilor înalte la care este supus. O cauză a măririi procentului de gaze produse în proces este și degazarea pirogenetică mai adîncă a reziduului solid (post degazarea), pînă ce se ajunge la cocsul lipsit aproape complet de materii volatile (v. fig. 2)

Scanned with OKEN Scanner

Un exemplu de repartiţie procentuală a produselor carbonizării, la diferite regimuri de temperatură, se vede şi în diagrama din fig. 3, întocmită pentru o huilă avînd următoarea analiză:

Analiza imediată

Cenuşă	4,5%
Apă	7,2%
Materii volatile	38,7%
Cărbune fix	49,6%

Analiza elementară

C	76,10%
H_2	5,05%
N_2	1%
O_2	12,21%
S	1,14%

(raportate la cărbunele anhidru)

În acest caz, cercetările au fost făcute pînă la 900°C.

La 500°C producţia de gudroane este maximă, scăzînd apoi continuu.

Procentul de cocs scade continuu pînă la 900°C (degazare), în vreme ce apa colectată, spre deosebire de exemplul din fig. 1, creşte începînd de la 500—520°C pînă la 900°C.

Descompunerea termică a gudronului de temperatură joasă se poate urmări orientativ pe diagrama din fig. 4,

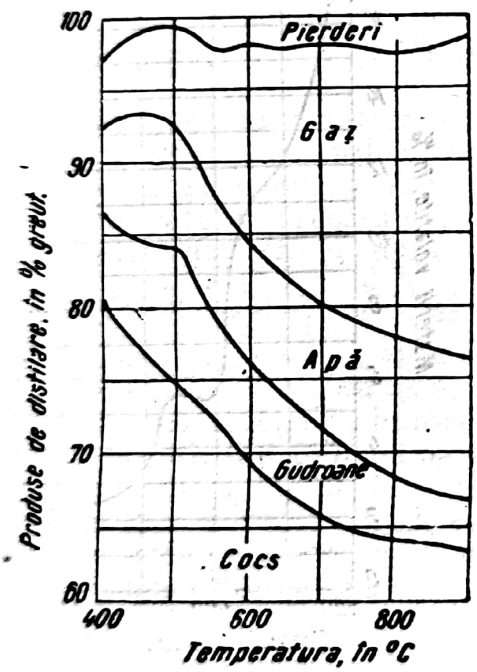


Fig. 3. Influenţa temperaturii de carbonizare asupra repartiţiei procentuale a produselor dintr-o huilă.

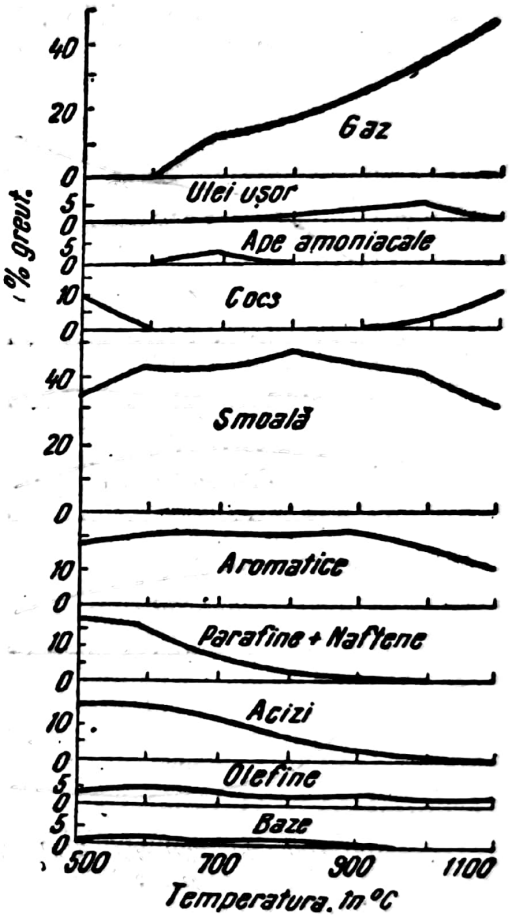


Fig. 4. Procente în greutate pe grupe de compuşi obţinuţi din gudronul colectat de la carbonizarea huilei la 600°C şi supus separat la pirogenare.

care indică randamentele (în % greut.) pe grupe de compuşi obţinuţi din gudronul primar (de 600°C) supus pirogenării, la temperaturi între 500 şi 1 100°C.

Prin piroliza gudronului primar se obţin, în linii mari:

— la 600—700°C, ape amoniacale, ulei uşor, gaz;

— la 700—900°C, mai ales ulei uşor, gaz;

— la 900—1 000°C, ulei ușor, gaz, cocs;
— la 1 000—1 100°C, în special gaz și cocs.

3. Gudroanele primare, existente inițial (distilate ca atare) sau formate la temperatură joasă, suferă, sub influența temperaturii crescînde și a duratei de încălzire, o descompunere termică (reacții de piroliză, în care se includ descompunerile propriu-zise, cît și reacțiile secundare). Reacțiile primare de descompunere termică a hidrocarburilor sînt scindări de legături C—H și de legături C—C. Prin dehidrogenare, hidrocarburile parafinice trec în hidrocarburi olefinice și, analog, hidrocarburile cicloparafinice trec în hidrocarburi aromatice. Prin rupere de legături C—C se formează hidrocarburi volatile cu greutate moleculară mai mică. De exemplu, prin reacția de „demetanare" a hidrocarburilor parafinice se formează metan și o olefină. (Analog, crezolii se demetilează dînd fenol.)

Viteza cu care se produc aceste reacții variază atît cu temperatura, cît și cu structura hidrocarburilor respective. Stabilitatea termică a diferitelor clase de hidrocarburi, determinată fie prin temperatura la care au loc reacțiile de descompunere termică, fie, respectiv, prin viteza acestor reacții, în absența catalizatorilor crește în ordinea:

parafine < olefine < cicloparafine < aromatice.

Astfel, constanta de viteză a reacțiilor de cracare la 500°C [12] variază astfel:

pentru parafine cu pînă la 14 atomi de carbon:
între $0{,}15 \cdot 10^{-3}$ și $10{,}5 \cdot 10^{-3}$ moli/l·s;
pentru cicloparafine (ciclopentan și ciclohexan):
între $0{,}15 \cdot 10^{-4}$ și $2 \cdot 10^{-4}$ moli/l·s;
pentru aromatice:
între $1 \cdot 10^{-3}$ (benzen) și $7 \cdot 10^{-5}$ moli/l·s (fenantren).

Această ordine de stabilitate este în funcție de energiile de legătură în molecule cu diverse structuri, descompunerea producîndu-se cînd energia internă a moleculelor egalează energia de legătură:

Legătura	*Energia de legătură, în kcal/mol*	
C—C	81	(energia de activare)
C_{ar}—C_{ar}	97	
C—H	98,5	(scindarea se produce mai ușor la izoparafine)
C_{ar}—H	101,7	
C=C	146	

(în general, legătura C—C la capătul catenei este mai rezistentă decît la mijlocul catenei).

De asemenea, nu sînt identice energiile fiecărei legături C—C într-un radical mai mare; de exemplu, în radicalul

$$-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$$

existența legăturii libere la C_1 influențează legăturile C—C din restul radicalului; astfel, legăturile C_1—C_2 și C_3—C_4 sînt mai puternice decît legătura simplă obișnuită C—C, în timp ce legăturile C_2—C_3 și C_4—C_5 sînt mai slabe decît legătura obișnuită C—C.

Aceeaşi alternanţă de legături, întărite şi slăbite, există şi la formarea legăturii duble, care are un rol similar celui al legăturii libere a unui radical.

În reacţia de cracare, energia de activare rezultă din integrarea, între limitele T_1 şi T_2, a ecuaţiei lui Arrhenius:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2},$$

obţinîndu-se:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

din care

$$E = \frac{R\ln \frac{K_1}{K_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}},$$

unde: E este energia de activare, în cal/mol;

$R = 1{,}987$ — constanta gazelor;

K_1 şi K_2 sînt constantele vitezei de reacţie a cracării, la temperaturile T_1 şi T_2;

T_1 şi T_2 — temperaturile absolute, în °K.

Valoarea energiei de activare este factorul care determină variaţia vitezei de cracare cu temperatura. S-a găsit valoarea de 53 400 cal/mol pentru o serie de produse petroliere [17] şi, respectiv, valoarea de 65 000 cal/mol pentru hidrocarburile parafinice inferioare (de la C_7H_{16} pînă la $C_{12}H_{26}$) şi 60 000 cal/mol pentru hidrocarburile parafinice superioare [28].

Rolul pe care, pe de altă parte, îl are durata încălzirii (deci dimensiunile cuptoarelor şi retortelor şi, respectiv, volumul spaţiului liber de deasupra şarjei de cocs), în procesele de cracare termică, rezultă comparativ din tabela 1 [12], în care se indică timpul necesar diferitelor tipuri de hidrocarburi, pentru formarea de 1% carboide, la 450°C.

Se menţionează că timpul necesar pentru formarea cocsului este mai scurt în cazul proceselor de cracare a amestecurilor de hidrocarburi, decît în cazul cracării hidrocarburilor individuale. Acest fapt este explicat de teoria reacţiilor în lanţ pentru cracarea hidrocarburilor alifatice (F.S. Rice şi K.K. Rice, 1937) şi a hidrocarburilor aromatice (M. D. Tiliceev, 1941).

O schemă care ia în consideraţie atît reacţiile primare de scindare a legăturilor C—C şi de dehidrogenare, cît şi reacţiile secundare de condensare, a fost dată de Nemţov şi verificată experimental de Obreadcikov [10] şi Smidovici:

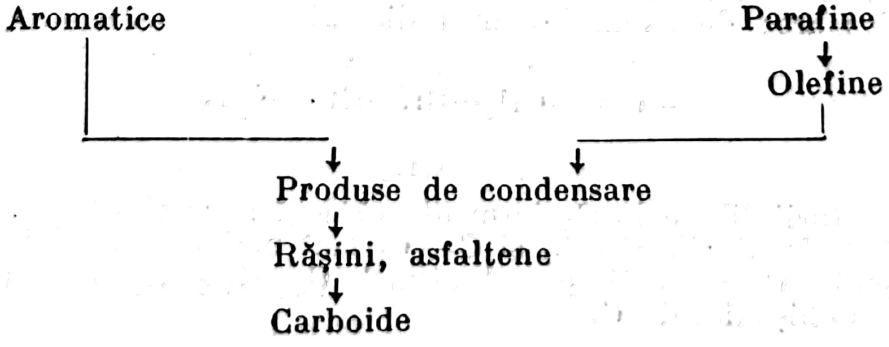


Tabela 1. Timpul necesar diferitelor tipuri de hidrocarburi pentru formarea de 1% carboide, la 450°C

Hidrocarburi	Timpul, în min
I. Hidrocarburi ciclice nesaturate (inden)	16
II. Hidrocarburi aromatice cu legătura $C_{alif.}$-C_{alif} (acenaften, dibenzil etc.) şi unele hidrocarburi cu nuclee condensate care au un ciclu cu 6 atomi de carbon şi cu două sau numai o dublă legătură (antracen, piren)	35—66
III. Hidrocarburi parafinice (C_{25}—H_{52})	144
IV. Hidrocarburi aromatice cu nuclee condensate substituite cu metil (α-metil-naftalină)	400
V. Hidrocarburi cicloparafinice (decalină)	1 650
VI. Hidrocarburi aromatice cu nuclee condensate:	
fenantren	1 970
difenil	189 000
naftalină	670 000

Abateri de la ordinea de stabilitate arătată sînt provocate de prezenţa catalizatorilor, printre care se găsesc şi materialele din care sînt construiţi pereţii vaselor de reacţie (retorte şi cuptoare). Astfel, fierul, ca şi cobaltul şi nichelul, favorizează reacţiile de descompunere pînă la carbon şi hidrogen; silicaţii de aluminiu (ajutaţi de anumiţi activatori sau chiar în absenţa acestora) catalizează şi reacţiile de condensare, izomerizare şi polimerizare.

Reacţia de cracare începe la circa 300°C, în timp ce reacţia de dehidrogenare, de exemplu pentru hidrocarburi cu mai mult de 4 atomi de carbon în moleculă, începe la 600°C. Cracarea hidrocarburilor cu greutate moleculară mare se face mai uşor decît a celor cu greutate moleculară mai mică; în schimb dehidrogenarea se produce cu mai multă uşurinţă la hidrocarburile parafinice inferioare (pînă la 4 atomi de carbon) decît la cele superioare.

Reacţiile de piroliză, în funcţie de temperatură şi de viteza respectivă de reacţie, pot realiza, statistic, diferite grade de descompunere (parţială sau totală).

Viteza reacţiilor secundare — de condensare, polimerizare şi izomerizare — creşte cu temperatura în mai mare măsură decît viteza reacţiilor de scindare; în acest fel, la temperaturi mai mari de 700°C (între 700 şi 900°C) se obţin produse de descompunere asemănătoare (hidrocarburi aromatice şi olefinice, stabile la temperatură ridicată), chiar pornind de la cărbuni, respectiv gudroane primare, de naturi diferite.

În *gudronul aromatic* (gudronul de temperatură înaltă, la care conţinutul de hidrocarburi aromatice este caracteristic), hidrocarburile aromatice mononucleare provin din fenolii gudronului primar, iar cele polinucleare, din naftenele gudronului primar (caracteristic pentru gudronul primar este conţinutul mare de parafină şi de compuşi fenolici).

4. Obţinerea într-o anumită instalaţie a unui gudron de o anume constituţie, care să se încadreze în unul dintre tipuri (de joasă sau de înaltă temperatură sau cu caracter intermediar), depinde de condiţiile în care se petrece

procesul: forma retortei, mărimea acesteia, modul şi viteza de încălzire, cantitatea totală şi grosimea stratului de material supus carbonizării, mărimea şi temperatura spaţiului de deasupra cocsului, acestea influenţînd măsura în care gudronul produs întîi (pînă la 550—600°C) se descompune. Există, de exemplu, cuptoare verticale continue (retorte de tipul Glover-West şi de tipul Woodall-Duckham), care pot carboniza huila la temperatură înaltă (carbonizarea este terminată la 1 000°C), în uzine de gaz, şi care, prin încălzire lentă, pot da gudroane de temperatură joasă şi de temperatură mijlocie. De asemenea, în cuptoarele Curran-Knowles (pentru cocs), cărbunele fiind răspîndit în strat subţire pe o vatră orizontală, se realizează viteze mari de carbonizare; ca urmare, rezultă cantităţi mai mari de gudron (caracteristică cantitativă pentru gudronul de temperatură joasă), cantităţi mai mici de depozit de grafit pe cocs, iar caracterul chimic al gudronului este intermediar între cel de joasă şi cel de înaltă temperatură (este mai puţin degradat, iar la distilare lasă mai puţină smoală decît gudronul de temperatură înaltă; de asemenea, conţinutul de naftalină şi conţinutul de compuşi cu grupul CN sînt mai mici). Există şi cuptoare (procesul DISCO) care produc cocs de temperatură joasă (la 425°C), însă dau gudroane cu caracter mixt. De asemenea, în anumite retorte orizontale, unde contactul gazelor şi vaporilor cu pereţii şi cu cocsul la 1 000—1 100°C, este îndelungat, însuşi gudronul de temperatură înaltă rezultă cu caracteristicile alterate.

RANDAMENTE

Proporţiile relative în care se produc gudroanele, în procesele de carbonizare, depind, pentru aceeaşi temperatură finală, de operaţie şi de natura materiei prime (ca ordin de mărime, calitativ, concluziile ce se pot trage din diagramele de mai sus se extind asupra tuturor cărbunilor). În tabela 2 se arată, ca exemplu [9], cantităţile relative de produse rezultate din diferite tipuri de cărbuni, supuşi carbonizării pînă la 500°C, în acelaşi tip de retortă.

Tabela 2. Cantităţile de produse rezultate prin carbonizarea diferitelor tipuri de] cărbuni la 500°C, în acelaşi tip de retortă

Combustibil	Materii volatile, în %	Gudron, în kg/t	Semicocs, în kg/t	Gaz	Apă, în %
Huilă	17,7	19	880	95 m³/t	—
	30,21	81	715	110 m³/t	—
	35,85	150	710	160 m³/t	—
Lignit	38,10	60	700	110 m³/t	—
	47	110	465	100 m³/t	—
	43,42	156	550	90 m³/t	—
Turbă (anhidră)	—	81,6	616,3	17,96% greut.	12,25
	—	100	442	18,4% greut.	27,4
	—	205,2	430,4	19,34% greut.	17,1

După cum se vede, randamentele în gudron obţinute de exemplu din huile, sînt foarte variate, şi nu respectă o strictă proporţionalitate cu randa-

mentul în materii volatile al cărbunelui iniţial. De asemenea, nu s-a putut stabili nici o relaţie între calităţile gudronului şi natura materiilor volatile (după cum nu s-a putut stabili o corelaţie simplă între compoziţia şi însuşirile gudronului produs şi de exemplu conţinutul cărbunelui în carbon fix). S-a încercat stabilirea unei relaţii matematice între cantitatea de gudron produs şi procentul de materii volatile (determinat în laborator) pentru un cărbune. Astfel de exemplu, s-a propus o relaţie [24] valabilă pentru orice temperatură de carbonizare:

$$\text{Gudron (faţă de cărbune)}, \ \% = cV^2,$$

în care: c este o constantă ce depinde de mărimea şi forma retortei şi de temperatură; V — substanţe volatile fără oxigen, în %.

Asemănător [21], s-au propus formulele de mai jos pentru calcularea procentelor de gudron plus ulei uşor[1]), respectiv pentru procentele de ulei uşor:

$$(\text{Gudron} + \text{ulei uşor}), \ \% = a + b \cdot V + c \cdot U,$$

în care

$$a = -17{,}13 + 0{,}03166 \cdot t - 0{,}1656^{-4} \cdot t^2,$$

$$\lg b = \frac{498{,}7}{t + 273} - 0{,}9411,$$

U este umiditatea cărbunelui iniţial, în %;
t — temperatura de carbonizare, în °C;
c = 0,00004 t — 0,242 (indică mai mult tipul cărbunelui);
V — substanţe volatile fără oxigen, în %.

Din această formulă se observă că gudronul este calculat împreună cu uleiul uşor, considerîndu-se că delimitarea între gudroane şi ulei uşor este

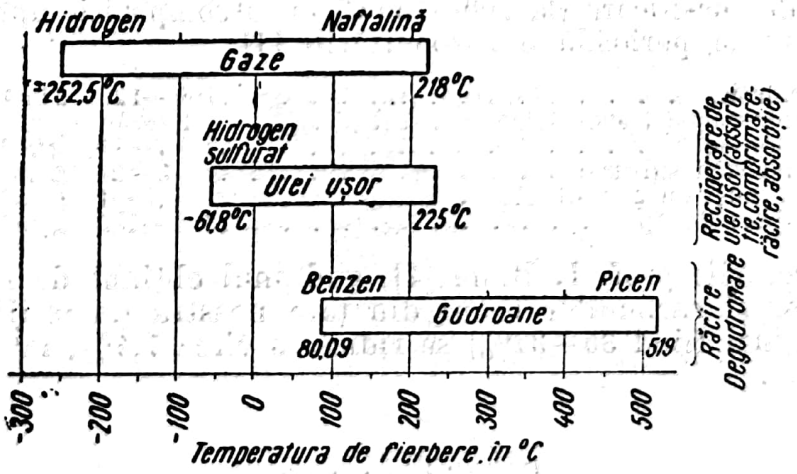


Fig. 5. Intervalele de puncte de fierbere ale componenţilor gudroanelor, uleiului uşor şi gazelor.

oarecum dependentă de eficacitatea sistemului de recuperare: răcitoare şi spălătoare — absorbitoare (pe diagrama din fig. 5, care indică intervalele de puncte de fierbere ale componenţilor gudroanelor, uleiului uşor şi ale gazelor, se

1) Uleiul uşor este denumit de multe ori şi „benzen brut" sau „benzol".

remarcă zonele de suprapunere ale acestor intervale pentru cele trei categorii de produse);

$$\text{Ulei uşor, } \% = a + b \cdot V,$$

în care: a şi V au semnificaţiile ca mai sus,

$$\lg b = -0{,}5844 - \frac{1\,100}{t + 273}.$$

Cu aceste formule s-au determinat, de exemplu, randamentul în gudron + + ulei uşor:

la 500°C	8,2%
la 1 100°C	5,4%

Abaterile maxime ale valorilor calculate, faţă de cele determinate, arată un coeficient de corelare de 0,95—0,97.

De asemenea, s-a calculat randamentul în ulei uşor:

la 500°C	0,31%
la 1 100°C	0,93%

Abaterile maxime ale cifrelor calculate faţă de cele determinate arată un coeficient de corelare de 0,58—0,93.

Se remarcă modul în care ordinea de mărime a rezultatelor calculate corespunde cu cele arătate mai înainte, adică:

— fracţiunea de ulei uşor, de natură aromatică, este o caracteristică cantitativă şi pentru carbonizarea la temperatură înaltă;

— fracţiunea de gudron scade la temperatură înaltă mai mult decît poate compensa creşterea fracţiunii de ulei uşor, aşa încît suma lor este cu mult mai mare la temperatură joasă decît la temperatură înaltă. Gazele ieşite direct din cuptorul de cocsificare (la 700—750°C) au o compoziţie aproximativă (ca medie pe întreaga perioadă a carbonizării) [1]:

Gudron	100—120	g/m³
Hidrocarburi aromatice	30—40	g/m³
Amoniac	7—10	g/m³
Hidrogen sulfurat	5—20	g/m³
Compuşi cu grupul CN	0,1—1	g/m³
Vapori de apă	300—400	g/m³

După lucrările prof. I. Blum [4], gudronul obţinut de la semicarbonizarea ligniţilor şi cărbunilor bruni din ţara noastră (materiile volatile din cărbunele original fiind 35—37%) se ridică la circa 7,4%, faţă de cărbunele brut, ca atare.

CONSTITUŢIE

α) **Gudroane.** Gudronul de la carbonizarea cărbunilor este un amestec de compuşi foarte diferiţi. În total, din produsele proceselor de carbonizare, în special uşoare şi medii, s-au izolat şi identificat circa 350 de substanţe (reprezentînd probabil circa 30% din totalul compuşilor care se găsesc în gudroane sau, respectiv, 15—25% în greutate din totalul gudroanelor) din toate tipurile şi funcţiunile.

Astfel:

25 compuși, având puncte de fierbere între —252,5°C (hidrogen) și + 18°C (etil-acetilenă);

51 compuși cu puncte de fierbere între + 18°C (1-metil-alenă) și + + 100°C (apă);

203 compuși cu punctele de fierbere între 100,7°C (acid formic) și 300°C (hidroacridină);

69 compuși cu puncte de fierbere între 301°C (1-naftil-amină) și 520°C (clorură de amoniu).

În gudron se mai găsesc, apoi, în suspensie în mediu uleios, particule solide de dimensiuni microscopice și ultramicroscopice, care formează așa-numitul „carbon liber", caracterizat prin solubilitatea sau insolubilitatea în diferiți dizolvanți. Astfel, de exemplu, „insolubilele în benzen" cuprind „carbon I" și „carbon II" (denumiri convenționale), care se deosebesc la rîndul lor după solubilitățile în alți dizolvanți:

Carbon I cuprinde { insolubile în gudron,
insolubile în nitro-benzen.

Carbon II cuprinde { solubile în gudron,
insolubile în acetonă.

Cărbunele granulat mai mare provine din antrenări din cuptor; cel fin dispersat este produs din cracările termice intervenite.

În linii mari, pe clase de combinații, gudroanele conțin în cantități sensibile:

— hidrocarburi, în uleiul neutru și în asfalt;

— compuși cu caracter acid, denumiți generic „creozot", în care domină fenolii (cărbunii cu oxigen mai mult, cărbunii tineri, dau fenoli mai mulți), precum și substanțe de tip asfaltic;

— substanțe bazice cu azot;

— carbon liber.

Compoziția gudronului este dependentă de natura cărbunelui din care provine, în măsura în care gudronul rămîne gudron primar, adică nepirolizat. Un exemplu de dependență a compoziției gudronului primar de natura cărbunelui supus carbonizării, la 500—600°C, este dat în tabela 3 [27].

Tabela 3. Compoziția gudronului primar provenit din cărbuni diferiți

Caracteristici	Gudron din huilă	Gudron din cărbune brun
Densitate la 20°C	1,024—1,112	0,898—1,007
Punct de congelare, în °C	3,5—27	28—39
Parafină, în % greut.	1—1,4	4,1—16,2
Uleiuri acide, în % vol.	24,1—44,8	12—40
Insolubile în benzină, în % greut. . . .	14—45,4	0,24—12

Caracteristicile gudronului primar produs depind în măsură sensibilă și de tipul instalației în care s-a desfășurat procesul și de felul în care se face

Scanned with OKEN Scanner

încălzirea. Ca exemplu se dau în tabela 4 [9] unele cifre caracteristice, pentru gudroanele de semicarbonizare produse din huilă de gaz în cuptoare cu încălzire directă (cu gaze de spălare) şi în cuptoare cu încălzire indirectă.

Tabela 4. Compoziţia gudronului de semicarbonizare obţinut din huilă, în cuptoare de diferite tipuri

Caracteristici	Cuptor cu încălzire externă	Cuptor cu încălzire internă
Greutate specifică la 20°C	1,024	1,064
Punct de solidificare, în °C	7,5	27
Viscozitate la 20°C, în °E	24,4	—
Viscozitate la 50°C, în °E	2,5	13,7
Distilaţie:		
început, în °C	126	170
pînă la 200°C, în %	12	—
pînă la 230 °C, în %	21,3	9,5
pînă la 270 °C, în %	43,3	23,1
pînă la 300 °C, în %	50,7	—
pînă la 360 °C, în %	—	55
Ulei fenolic, în % vol.	40,2	44,8
Parafină, în % greut.	1,4	1,3

Din tabela 4 se observă că:

— producţia de compuşi oxigenaţi (acizi) şi de parafină depinde mai mult de natura cărbunilor decît de felul în care s-a condus carbonizarea;

— procentul de smoală (reziduul de distilare) de un anumit punct de topire, precum şi punctul de congelare, depind mai mult de modul de lucru decît de felul cărbunelui supus carbonizării. După cum s-a văzut mai înainte, temperatura la care se conduce procesul de carbonizare are influenţa cea mai importantă asupra randamentului de gudroane şi asupra calităţii lor.

Felul cum se schimbă proporţiile relative ale diverselor clase de componenţi, ca urmare a temperaturii pînă la care s-a făcut carbonizarea — acţiunea termică secundară — se poate vedea pe diagrama din fig. 6. Se pot observa regrupările realizate prin mărirea temperaturii de carbonizare, datorite în special pirolizei gudronului de temperatură joasă, începînd de la 600°C, aşa cum s-a arătat mai înainte.

Pe măsura creşterii temperaturii procesului, gudronul se îmbogăţeşte în fracţiuni grele (smoală), în detrimentul fracţiunilor mai uşoare care distilă pînă la 360°C. Din cracările avansate rezultă gaze şi cocs. Totodată creşte procentul de „carbon liber", determinat ca insolubile în piridină sau nitro-

Scanned with OKEN Scanner

benzen etc., concomitent cu îmbogăţirea în hidrogen a gazelor (disocierile termice ale hidrocarburilor saturate lichide şi gazoase). Îmbogăţirea gudronului în hidrocarburi antracenice şi naftalenice, pe măsură ce creşte temperatura de carbonizare, determină creşterea viscozităţii şi densităţii lui, aşa cum se poate vedea în exemplul ce se dă în fig. 7 (pentru un gudron provenit din huilă).

Proporţiile relative de componenţi pe clase mai restrînse, mai ales în ceea ce priveşte hidrocarburile sînt date în diagrama din fig. 4. Se observă predominanţa de hidrocarburi saturate (avînd între 7 şi 32 atomi de carbon) în gudroanele de temperatură joasă şi, respectiv, preponderenţa de hidrocarburi aromatice în gudroanele de temperatură înaltă.

Cu toate că diagramele de mai sus reprezintă rezultatele obţinute pentru anumite tipuri de cărbune, prelucrate în anumite tipuri şi mărimi de retorte, ele permit totuşi urmări-

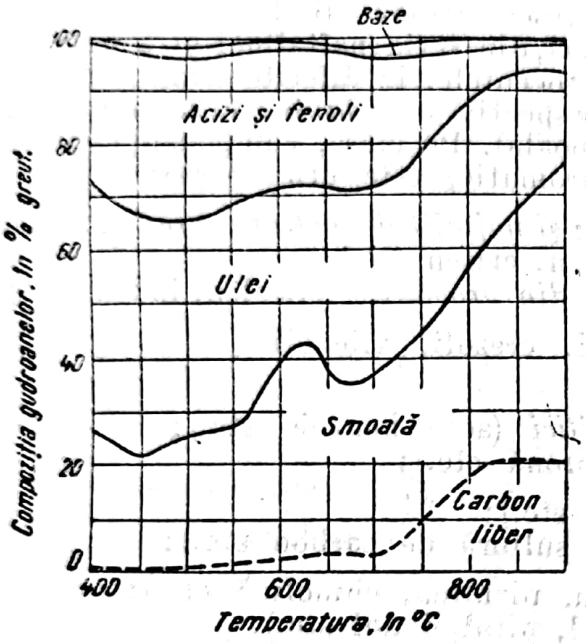


Fig. 6. Influenţa temperaturii de carbonizare asupra compoziţiei gudronului de huilă.

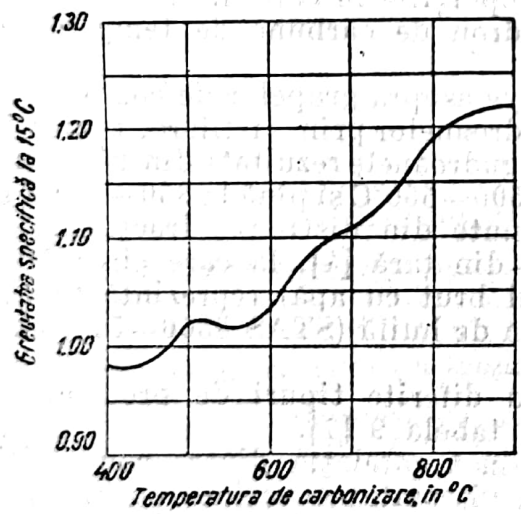


Fig. 7. Variaţia densităţii gudronului de huilă, în funcţie de temperatura de carbonizare.

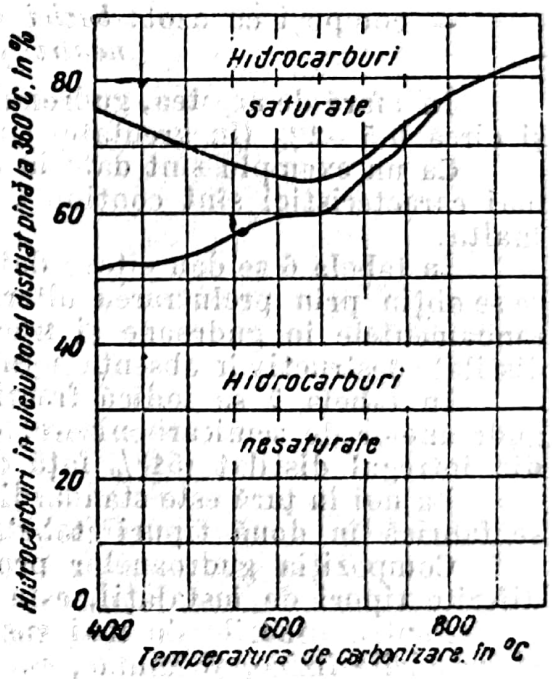


Fig. 8. Repartiţia hidrocarburilor saturate şi nesaturate în uleiul distilat la 360°C, în funcţie de temperatura de carbonizare a huilei.

rea sensului variaţiei parametrilor în procesele de carbonizare.

Se poate spune că descompunerea termică a gudronului primar la temperaturi ridicate duce la gudroane ale căror caracteristici fizico-chimice au valori apropiate, mai puţin influenţate de variaţia parametrilor citaţi mai sus (tipul cărbunelui, al cuptorului etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Fracțiunea de hidrocarburi, din gudroanele primare, cu conținut mare de hidrocarburi alifatice și naftenice și avînd în mai mică proporție hidrocarburi olefinice și aromatice, este sensibil asemănătoare uleiurilor minerale naturale (petroliere). În fracțiunea de hidrocarburi — așa-numitul „ulei neutru" — din gudronul de temperatură înaltă, crește proporția de hidrocarburi aromatice și olefinice în defavoarea hidrocarburilor alifatice și naftenice; apar omologii cu greutăți moleculare mari, din seria naftalinei și a antracenului. În diagrama din fig. 8 se arată procentele, la diferite temperaturi de carbonizare, de hidrocarburi saturate, respectiv nesaturate, în uleiul total, distilat pînă la 360°C (deci, exclusiv smoala). Pe clase, componența gudronului de temperatură înaltă (gudron aromatic) este următoarea:

— hidrocarburi: *din seria benzenului și naftalinei*; *polinucleare* (antracen, fenantren, acenaften, crisen etc.);
nesaturate derivate din aromatice (stirolen, inden etc.);

— compuși oxigenați: *fenoli* (fenol, crezoli, xilenoli și omologi superiori);
acizi carboxilici (acid benzoic etc.);
neutri (cumaronă etc.);

— compuși cu sulf: *acizi* (tiofenol etc.);
neutri (tiofen, sulfură de carbon etc.);

— compuși cu azot: *bazici* (anilină, piridină, chinolină etc.);
neutri (carbazol, pirol, indol etc.).

În afară de acestea, gudronul colectat mai conține circa 2—6% amoniac și circa 0,5—2% (în greutate) suspensii de carbon.

Ca un exemplu sînt date în tabela 5 proporțiile în care diferiți compuși mai caracteristici sînt conținuți într-un gudron de cărbune de temperatură înaltă.

În tabela 6 se dau cîteva date orientative asupra grupelor de componenți ce se obțin prin prelucrarea ulterioară a gudroanelor prin distilare, respectiv randamentele în gudroane și fracțiuni din gudroanele rezultate dintr-o huilă distilată destructiv în absența aerului pînă la 500—550°C și pînă la 950—1 100°C.

În tabela 7 se indică fracțiunile obținute din distilarea fracționată a gudroanelor de semicarbonizare, din li niți din țară [4], la care circa 50% din întregul distilat (51% față de gudronul brut cu apă) reprezintă fenoli.

La noi în țară este standardizată smoala de huilă (STAS 3360—52), care se fabrică în două tipuri (tabela 8).

Compoziția gudroanelor provenind din diferite tipuri de procese, în diferite tipuri de instalații, este arătată în tabela 9 [7].

Pentru cazurile de mai sus, s-a examinat corelația dintre compoziție și însușirile fizice, și anume, s-a stabilit că viscozitatea variază cu atît mai puțin cu temperatura, cu cît suspensiile solide în gudronul respectiv se găsesc într-un grad de dispersie mai mare. Susceptibilitatea viscozității la schimbările de temperatură a fost apreciată cu ajutorul formulei dată de Nevitt H. G. și Krchma L. C. [23]:

$$S = 0{,}221 \frac{\lg \lg (\nu_1 + 0{,}08) - \lg \lg (\nu_2 + 0{,}08)}{\lg T_2 - \lg T_1},$$

în care: ν este viscozitatea, în cSt;
T — temperatura absolută, în °K.

Tabela 5. Compoziția unui gudron de cărbune de temperatură înaltă

Componenți	% greut. (față de gudronul anhidru)
Ulei ușor:	
benzen brut și toluen	0,3
cumaronă, inden etc.	0,6
xileni, cumeni și izomeri	1,1
Uleiuri ușoare și grele:	
naftalină	10,9
uleiuri neidentificate din categoria naftalinei și metil-naftalinelor	1,7
α - metil-naftalină	1,0
β - metil-naftalină	1,5
dimetil-naftalină	3,4
acenaften	1,4
uleiuri neidentificate din categoria acenaftenului	1,0
fluoren	1,6
uleiuri neidentificate din categoria fluorenului	1,2
Ulei antracenic:	
fenantren	4,0
antracen	1,1
carbazol și indivizi nebazici cu conținut de azot	2,3
uleiuri neidentificate din categoria antracenului	5,4
fenol	0,7
omologii fenolului (în special crezoli și xilenoli)	1,5
baze de gudron (mai ales piridină, picoline, lutidine, chinoline și acridine)	2,3
substanțe solide, galbene, din uleiurile de smoală	0,6
grăsimi de smoală	6,4
rășinoase	5,3
Smoală (punct de topire 238°C)	44,7
Total	100,00

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 6. Randamentele în gudroane şi fracţiuni din gudroanele respective, rezultate dintr-o huilă distilată destructiv în absenţa aerului pînă la 500—550°C şi pînă la 950 — 1 100°C

Componenţi	Pentru carbonizare la 500—550°C	Pentru carbonizare la 950—1 100°C
Gudroane (faţă de cărbune), în % greut.	10—12	2,5—3,5
Fracţiuni distilate (faţă de gudron), în % greut.:		
pînă la 170°C	8—12	2—3
170—230°C	12—15	10—12
230—270°C	15—25	8—15
270—370°C	5—8	15—20
Reziduuri, peste 370°C, în % greut.	35—40	50—60

Tabela 7. Fracţiunile obţinute prin distilarea fracţionată a gudroanelor de semicarbonizare din lignite din ţară

Fracţiunea	%
Pînă la 180°C	2,0
180 — 215°C	9,5
215 — 360°C	39,5
Reziduu	39,0
Apă şi pierderi	10,0
Total	100,0

Tabela 8. Caracteristicile unor smoale de huilă, după STAS 3360—52

Caracteristici	Tip B (folosită în special pentru brichetare)	Tip E (folosită la fabricarea electrozilor)
Temperatura de înmuiere, °C	65—80	65—75
Substanţe insolubile în benzen (carbon liber), în % max.	29	29
Cenuşă, în % max	0,8	0,5
Umiditate, în % max.	0,5	0,5
Materii volatile, în %	—	55—65
Conţinut de cocs, în %	—	35—45

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 9. Compoziția gudroanelor provenind din diferite tipuri de procese, în diferite tipuri de instalații

Caracteristici	Temperatură joasă (retorte rotative)	Cocsific. (dar gud. cu carac. de temperat. joasă)	Temperatură înaltă (retorte verticale)	Cuptoare de cocsificare		Temperatură înaltă (retorte orizontale)
				mediu	greu	
Viscozitate la 35°C, în cSt	530	63	227	316	2 850	14 090
Fracțiuni distilate, în % greut.:						
pînă la 170°C	1,8	2,1	1,2	0,7	0,4	1,5
pînă la 200°C	3,3	4,3	2,6	1,1	0,7	1,7
pînă la 210°C	5	7,4	4	1,8	1,3	2
pînă la 235°C	13,2	22,3	11,4	7,1	6,1	4,3
pînă la 270°C	25,8	33,8	21,2	18,2	15,4	11
pînă la 300°C	35,4	41,8	28,2	26,3	20,9	17,5
pînă la 315°C	39,2	45,6	32,7	28,3	21,8	17,6
pînă la 335°C	44,2	53,8	40,6	33,4	25,8	21,0
pînă la 355°C	55,8	61,6	49,6	41,9	34	30,3
Reziduu, în % greut.	42,4	37,7	49,7	57,6	65,9	69,6
Punct de înmuiere al reziduului, în °C						
reziduu la 270°C	77,5	37,2	30,9	41,5	41,6	56
reziduu la 300°C	93,5	45,5	37,2	48,5	53,9	59,2
reziduu la 355°C	209	94,2	80	89,8	80,4	108,5
Fenoli grei (în fracțiunea 0—270°C), în % vol.	17,5	18,4	7,36	2,01	2,2	1,21
Naftalină (în fracțiunea 170—235°C), în % vol.	urme	urme	0,55	7,45	6,3	5,31
Insolubile în benzen, în % greut. . .	13,6	3,4	3,5	4,6	12	21

Scanned with OKEN Scanner

Suspensiile conținute influențează, de asemenea, și proprietățile adezive ale gudronului (respectiv, asfaltului).

În concluzie:

a) proporția și natura gudronului produs pentru o anumită temperatură depinde de tipul cărbunelui supus operației; în special, pentru procese la temperaturi joase, natura gudronului este influențată de compoziția cărbunelui, pe cînd la temperaturi ridicate, influența compoziției cărbunelui este mai mică decît influența descompunerii termice;

b) cărbunele nu „distilă" *la* o temperatură, ci *pînă la* o temperatură oarecare;

c) ținînd seamă de condițiile de lucru (printre altele și de faptul că în interiorul masei cărbunelui există diferențe de temperatură de 90—150°C, în centrul masei temperatura fiind mai mică decît lîngă pereții cuptorului), în vreme ce cocsul poate rezulta cu un anumit caracter, de exemplu „de temperatură înaltă", adică eliberat aproape complet de materii volatile, gazul și gudronul respectiv, chiar dacă procesul a fost condus la temperatură înaltă, sînt de fapt amestecuri de produse de temperatură înaltă cu produse de temperatură medie și joasă și cu produse rezultate din piroliza acestora din urmă (după cum materiile volatile eliberate din proces au trecut prin zone de diferite temperaturi);

d) componenții caracteristici ai gudronului sînt: pentru carbonizare la temperatură joasă — parafina și fenolii; pentru carbonizare la temperatură înaltă — naftalina și hidrocarburile aromatice.

b) Ulei ușor

Gazele produse în procesul de carbonizare sînt răcite și degudronate în instalația de recuperare (răcitoare de diferite tipuri, degudronoare de șoc sau electrostatice și, final, în răcitorul cu amestecare directă prin stropire cu apă).

Din gazele degudronate se extrage *benzina*, în instalațiile de carbonizare la temperatură joasă, respectiv *uleiul ușor*, din procesele la temperatură înaltă.

Extracția se face prin una din cele trei metode:

— adsorbție pe cărbune activ sau alte corpuri solide granulate;

— absorbție în ulei mineral sau creozot, metoda cea mai veche și rămasă cea mai folosită; în acest fel este prevăzută extracția uleiului ușor în cadrul uzinei cocsochimice de la Hunedoara;

— comprimare și răcire înaintată (se poate realiza o extracție selectivă prin răcire progresivă).

Aceste procese, aplicate gazelor de carbonizare, sînt în totul asemănătoare proceselor de extracție a gazolinei din gazele de sonde, în industria petrolieră.

Cînd gazele de la distilarea huilei la temperatură înaltă servesc la iluminare, extragerea benzenului reprezintă sacrificarea a 65% din puterea de iluminare, în vreme ce puterea calorifică scade doar cu 5—7%.

În gaze, ulei ușor și gudroane se găsesc fracțiuni ale căror puncte de fierbere se suprapun pe un interval larg de temperaturi (v. diagrama din fig. 5). Îngustarea zonei de suprapunere, adică separarea mai netă a celor două fracțiuni, determină compoziția unui anumit ulei ușor; aceasta depinde de tipul și de randamentul procesului de recuperare (eficacitatea răcirilor și spălărilor la care sînt supuse gazele).

Semicarbonizarea produce, după cum s-a văzut, în mai mare măsură decît cocsificarea, compuși alifatici, naftenici, fenolici și nesaturați. Rezultă

un ulei ușor, de temperatură joasă, fără valoarea comercială a fracțiunii corespunzătoare de la procesele la temperatură înaltă și care, în unele părți, se folosește drept combustibil.

În fracțiunile (extrase din gazele de semicarbonizare, prin diferitele metode amintite mai sus) care distilă sub 170°C și sînt denumite în mod obișnuit benzine, se găsesc următoarele proporții aproximative din diverse tipuri de hidrocarburi:

alifatice	20—35%
olefinice	50—60%
aromatice	20—30%

Cînd prin procedee adecvate (de exemplu, răcire energică pînă la —100°C se extrage din gaz o fracțiune ce fierbe între —50 și 0°C, aceasta este constituită din:

hidrocarburi alifatice	50—60%
hidrocarburi olefinice	40%

La definirea compoziției uleiului ușor contribuie, în linii largi, aceiași factori care dirijează randamentele și compoziția gudronului (adică structura chimică și petrografică a cărbunelui supus operației și condițiile procesului de carbonizare, în care intră și construcția cuptorului). În afară de acestea, producția de ulei ușor, sub aspect cantitativ și calitativ, este influențată de operațiile de recuperare la care este supus gazul:

— tipul sistemului de recuperare a amoniacului;

— tipul sistemului de recuperare a gudronului.

Între oarecare limite, compoziția uleiului ușor din gaze este în funcție mai mult de condițiile de carbonizare decît de tipul de cărbune. Condițiile de carbonizare însumează următorii parametri determinanți, care sînt în general factorii ce dirijează acțiunea termică secundară:

— cantitatea de substanțe gazoase care se degajă prin centrul masei de cărbune;

— temperatura pereților cuptorului și a spațiului de deasupra șarjei;

— timpul de staționare al substanțelor gazoase în spațiul liber (volumul acestui spațiu în raport cu debitul de gaz). Ca un exemplu de dependență a compoziției uleiului ușor de tipul cuptorului, se dau în tabela 10 cifre provenite din uzinele cocsochimice din U.R.S.S. [2]

Tabela 10. Dependența compoziției uleiului ușor de tipul cuptorului

Componenți	Cuptoare noi de silica (temperatura de carbonizare peste 1 100°C)	Cuptoare vechi de șamotă (temperatura de carbonizare peste 900°C)
Benzen pur, în %	68—76	44—54
Toluen pur, în %	12—15	21—28
Xileni, în %	2—3	6—8

Practic, s-a găsit că producţia maximă de hidrocarburi aromatice se obţine cînd produsele distilării sînt încălzite la circa 850°C. Sub această temperatură apar cantităţi mari de hidrocarburi parafinice şi naftenice; peste 850°C hidrocarburile aromatice încep să se cracheze.

Diagramele din fig. 9 şi 10 redau calitativ cele arătate mai sus. Din alura curbelor se poate observa că: la ridicarea temperaturii, după atingerea unui maxim, randamentul de benzină scade, ca urmare a disocierilor termice, cînd rezultă fracţiuni mai uşoare şi hidrogen; proporţia de hidrocarburi saturate

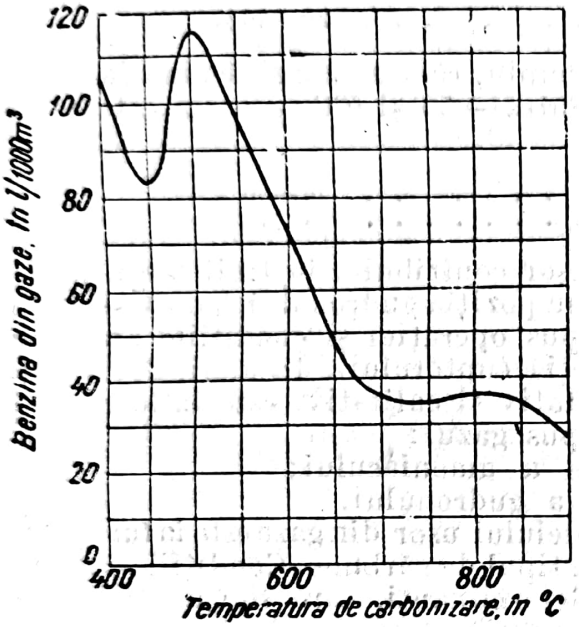


Fig. 9. Conţinutul de benzină din gaze, în funcţie de temperatura de carbonizare a huilei.

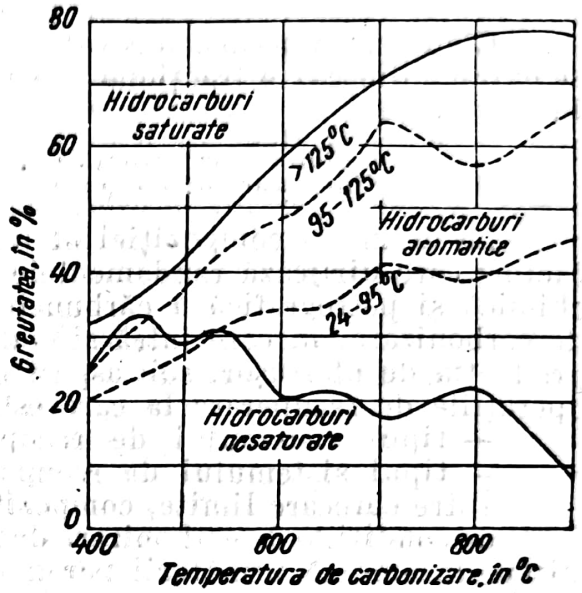


Fig. 10. Compoziţia benzinei din gaze în funcţie de temperatura de carbonizare a huilei.

şi nesaturate se micşorează în favoarea hidrocarburilor aromatice; dintre acestea creşte în special proporţia de hidrocarburi uşoare.

Cînd celelalte variabile sînt echivalente, timpul de carbonizare şi temperatura pereţilor sînt aproximativ invers proporţionale; cele de mai sus pot fi exprimate ca lungime a perioadei de carbonizare. Ca exemplu se dau cifrele din tabela 11 [29].

Tabela 11. Variaţia compoziţiei uleiului uşor în funcţie de timpul de carbonizare

Componenţi	Timpul de carbonizare, în h		
	29,5	18,6	15,1
Benzen (brut), în % vol.	64,9	79	86,1
Toluen (brut), în % vol.	25,3	18,3	12,2
„Solvent nafta", în % vol.	8,8	2,2	1,5
Hidrocarburi parafinice pînă la 140°C, în % vol.	1,1	0,5	0,2

În aceste condiţii recuperarea de „ulei uşor" nu este uniformă de-a lungul perioadei de carbonizare. Ca exemplu se dau datele din tabela 12 [25].

Tabela 12. Variaţia recuperării uleiului uşor în funcţie de durata de carbonizare

Vechimea şarjei în cuptor, în h	Ulei uşor, în g/m³	Benzen brut, în g/m³	Vechimea şarjei în cuptor, în h	Ulei uşor în g/m³	Benzen brut, în g/m³
0	—	—	7	25,4	85,9
1	21,1	69,5	8	23,2	89,3
2	26,7	71,9	9	20,7	93,7
3	29,5	74,2	10	17,6	97,4
4	30,1	76,7	11	13,1	97,4
5	28,8	79,4	12	3,4	—
6	27,2	82,5			

Tehnica modernă a proceselor de carbonizare tinde să aducă producţia de ulei uşor independentă, cantitativ şi calitativ, de timpul de carbonizare. Ea se situează în jurul cifrelor (medii pentru întreaga perioadă de carbonizare) de:

25 — 50 g la 1 m³ gaz,

5 — 7 kg din 1 t huilă în cocsărie,

8 — 10 kg din 1 t huilă în uzinele de gaz (se ajunge pînă la 12—16 kg pentru 1 t cărbune supus carbonizării).

Uleiul uşor, recuperat, corespunde cantitativ unui volum de gaz, care reprezintă circa 1% din gazul ce părăseşte instalaţia de recuperare a gudroanelor.

Compoziţia uleiului uşor pe fracţiuni de distilare este indicată în tabela 13 [7].

c) Componenţi.

Pentru orientare, se dau în tabela 14 componenţii principali pe fracţiuni, distilate din gudronul de huilă obţinut la temperatură înaltă [8].

În tabela 15 sînt arătaţi compuşii rezultaţi din carbonizare, la temperatură joasă şi la temperatură înaltă, a cărbunilor [7] care au fost identificaţi. S-a notat cu:

p. f. — punctul de fierbere în °C;

S — compus identificat în produsele de la semicarbonizare;

C — compus identificat în produsele de la cocsificare.

Cînd nu se indică nici S nici C, compusul respectiv se găseşte în ambele categorii de produse.

SCHEME ŞI PRINCIPII GENERALE DE PRELUCRARE

SCOP. ÎNTREBUINŢĂRI

Faza lichidă captată în diferitele agregate ale instalaţiei de recuperare din fracţiunile condensabile ale produselor volatile din procesele de distilare destructivă a cărbunilor este constituită din amestecuri de gudron şi apă, în

Tabela 13. Compoziţia uleiului uşor pe fracţiuni de distilare

Componenţi	Greutate, în %	Componenţi	Greutate, în %
I. *Frunte de distilat:*		Report . . .	76,5
ciclopentadienă	0,5		
sulfură de carbon	0,5	IV. *Solvent „uşor" brut:*	
amilene şi diverse (butadienă, butena-(1) hidrogen sulfurat, acid cianhidric, oxisulfură de carbon, metil şi etil-mercaptan, dimetilsulfură)	1	xileni (în special meta) . . .	5
		etil-benzen	0,4
		stiren	0,8
		hidrocarburi saturate	0,3
II. *Benzen brut:*		hidrocarburi nesaturate . . .	1
benzen	57	V. *Solvent „greu" brut:*	
tiofen (produs de piroliză, nu se găseşte în uleiul uşor de la semicocsificare)	0,2	cumaronă, inden, diciclopentadienă	5
hidrocarburi saturate	0,2	naftalină	1
hidrocarburi nesaturate (în special hexene, heptene, ciclohexene)	3	uleiuri grele neidentificate . .	1
		nuclee aromatice polialchilate, hidrinden etc	4
III. *Toluen brut;*			
toluen	13		
hidrocarburi saturate	0,1		
hidrocarburi nesaturate . . .	1	VI. *Ulei de spălare*	5
Total	76,5	Total general . . .	100

diferite proporţii şi în diferite grade de dispersie. Acestea depind nu numai de parametrii procesului şi ai materiei prime, aşa cum s-a văzut în general pentru gudroane, ci şi de tipul agregatului folosit pentru recuperare. Apa din acest amestec este atît apă de hidratare a cărbunelui iniţial (supus carbonizării), ajunsă în fracţiunea lichidă ce s-a captat, prin distilarea ei din cărbune, cît şi apă de pirogenare, rezultată din reacţii chimice petrecute în cursul procesului. Cantitatea de apă colectată creşte cu temperatura pînă la circa 750°C, apoi se micşorează în favoarea producţiei de gaze; apa rezultată în proces începe să reacţioneze parţial cu cărbunele din sistemul de distilare, după reacţia gazului de apă, şi formează hidrogen şi bioxid de carbon. Pentru întreaga perioadă a carbonizării, rezultă pentru o parte gudron 1, 5—6 părţi apă. După decantare, gudronul de temperatură înaltă (la care separarea prin decantare este mai bună datorită diferenţei de densitate mai accentuată) conţine 3—5% apă, în timp ce gudronul de temperatură joasă rămîne cu un conţinut de 10—30% apă. Ca exemplu se dau rezultatele obţinute prin precipitarea electrostatică a gudroanelor primare [9]:

fracţiune recuperată în primul colector . . 3,44%
fracţiune recuperată în al doilea colector . 0,69%
randament global de gudron recuperat . . . 89,5%

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 14. Componenţii principali pe fracţiuni, distilate din gudronul de huilă o ţinut la temperatură înaltă

Fracţiune	Componenţi		
Ulei uşor p. f. 80—170°C 1,4—5,8%	Hidrocarburi	Parafine	Pentan, hexan şi omologi
		Olefine	Pentenă, hexenă şi omologi
		Diolefine	Ciclopentadienă, ciclohexadienă
		Aromatice	Benzen, toluen, xileni (*o*, *m*, *p*-), etil-benzen, mesitilenă, pseudocumen, hemimeliten, tetrametil-benzen, stiren, inden, metil-inden
	Compuşi azotaţi	—	Piridină, metil-piridine, anilină, acetonitril, benzonitril, pirol
	Compuşi sulfuraţi	—	Sulfură de carbon, tiofen, tiotoluen
Ulei mediu p. f. 170—240°C 3,5—12,0%	Hidrocarburi	—	Penta- şi hexametil-benzeni, naftalină, 1 şi 2-metil-naftaline (parafine)
	Compuşi azotaţi	—	Toluidine, chinolină
	Compuşi oxigenaţi	—	Fenol, *o*-, *m*-, *p*-crezoli, xilenoli, cumaronă
Ulei greu p. f. 240—270°C 10—12%	—	—	Naftalină, metil-şi dimetil--naftaline, acenaften, difenil (parafine), metil-chinoline, 1- şi 2-naftoli
Ulei de antracen p. f. 270—370°C 12—27%	—	—	Antracen, fenantren, fluoren, metil-antracen (parafine), acridină, indol, carbazol, fenoli superiori
Reziduu (smoală) 50—60%	—	—	Piren, crisen, hidrocarburi superioare necunoscute, C-liber

Apă în gudron:

în primul colector	1%
în al doilea colector	0%
provenită din condensare	0,1%

Comportarea gudronului în prezenţa apei depinde de natura acestuia.

Procesele de prelucrare a gudroanelor încep de la separarea acestora de apele amoniacale (respectiv fenolice, pentru procesele de semicarbonizare), în decantoare, respectiv de la trimiterea gudroanelor în rezervoarele de depozit.

În ţară la noi, gudroanele produse în prezent în uzina cocsochimică de la Hunedoara (unde se cocsifică la temperatură înaltă un amestec de circa 84% cărbune de Lupeni şi circa 16% semicocs produs la Calan) sînt trimise pentru prelucrare la instalaţia de la Vasiova. Urmează ca la Hunedoara să se construiască instalaţii de prelucrare a gudronului, mai moderne decît cele de la Vasiova. La Calan (unde se semicarbonizează cărbune P.A.L., un amestec de

Tabela 15. Compuşii rezultaţi prin carbonizarea cărbunelui la temperaturi joase şi înalte

Nr. crt.	Denumirea compuşilor	Formula compusului	p.f.	S—C	Nr. crt.	Denumirea compuşilor	Formula compusului	p.f.	S—C
1	Hidrogen	H_2	—252,5		48	Carbonat de amoniu	$(NH_4)_2CO_3$	58	C
2	Azot	N_2	—194		49	Cianură de metil	C_2H_3N	59,6	C
3	Oxid de carbon	CO	—190		50	Cianat de amoniu	NH_4CNO	60	C
4	Oxigen	O_2	—183	C	51	2-Metil-pentan	C_6H_{14}	62	S
5	Metan	CH_4	—161,7		52	2-Metil-2,3 -pentenă	C_6H_{12}	63	S
6	Etenă	C_2H_4	—103,7		53	Metanol	CH_4O	63	S
7	Etan	C_2H_6	— 88,6		54	3-Metil-pentan	C_6H_{14}	63,3	S
8	Acid clorhidric	HCl	— 83,7		55	Hexenă-(2)	C_6H_{12}	64	S
9	Acetilenă	C_2H_2	— 82		56	*n*-Hexan	C_6H_{14}	68,8	
10	Bioxid de carbon	CO_2	— 80		57	Hexenă	C_6H_{12}	69	
11	Hidrogen sulfurat	H_2S	— 61,8		58	2,3-Dimetil-butadienă	C_6H_{10}	69	C
12	Propenă	C_3H_6	— 47,6		59	Dietil-acetilenă	C_6H_{10}	70	C
13	Propan	C_3H_8	— 42,2		60	Butil-acetilenă	C_6H_{10}	71	C
14	Alenă	C_3H_4	— 34,3	C	61	Heptan	C_7H_{16}	77—79	S
15	Amoniac	NH_3	— 34		62	Etanol	C_2H_6O	78,37	C
16	Metil-acetilenă	C_3H_4	— 23,5		63	Metil-etil-cetonă	C_4H_8O	80	
17	Cian	C_2N_2	— 20,5		64	Benzen	C_6H_6	80,09	
18	Bioxid de sulf	SO_2	— 10	C	65	Ciclohexan	C_6H_{12}	80,8	C
19	Butenă-(1)	C_4H_8	— 6,1		66	Acetonitril	C_2H_3N	81,6	
20	1,3-Butadienă	C_4H_6	— 4,5		67	Tetrahidrobenzen	C_6H_{10}	83,1	C
21	*n*-Butan	C_4H_{10}	— 0,5		68	Tiofen	C_4H_4S	84	C
22	Butenă-(2)	C_4H_8	+ 1	S	69	Dihidrobenzen	C_6H_8	84	C

Scanned with OKEN Scanner

23	Metil-mercaptan	CH_4S	6	
24	Etil-acetilenă	C_4H_6	18	C
25	1-Metil-alenă	C_4H_6	18	C
26	Acetaldehidă	C_2H_4O	20,2	S
27	Acid cianhidric	HCN	26	
28	Dimetil-acetilenă	C_4H_6	27,1	C
29	Metil-butan	C_5H_{12}	27,9	S
30	Izopropil-acetilenă	C_5H_8	28	C
31	2-Metil-butadienă	C_5H_8	35	C
32	*n*-Pentan	C_5H_{12}	36,1	
33	Pentenă-(2)	C_5H_{10}	36,3	S
34	Etil-mercaptan	C_3H_6S	37	C
35	Dimetil-sulfură	C_2H_6S	37,5	
36	Izobutil-acetilenă	C_6H_{10}	39	C
37	Pentenă-(1)	C_5H_{10}	40	
38	Ciclopentadienă	C_5H_6	41	
39	1,1-Dimetil-alenă	C_5H_8	41	C
40	1,4-Pentadienă	C_5H_8	41—42	C
41	1-Metil-butadienă	C_5H_8	42	C
42	Sulfură de carbon	CS_2	47	
43	Propil-acetilenă	C_5H_8	48—49	C
44	Sulfură de amoniu	$(NH_4)_2S$	50	C
45	Metil-etil-acetilenă	C_5H_8	55—56	C
46	Dietil-amină	$C_4H_{11}N$	55,5	S
47	Acetonă	C_3H_6O	56	
70	4-Hexină	C_6H_{10}	84	C
71	Trietil-amină	C_6H_5N	89,5	S
72	Dietil-sulfură	$C_4H_{10}S$	92	C
73	Heptenă	C_7H_{14}	98	C
74	*n*-Heptan	C_7H_{16}	98,4	
75	Propionat de etil	$C_5H_{10}O_2$	99,1	S
76	Apă	H_2O	100	
77	Acid formic	CH_2O_2	100,7	S
78	Metil-ciclohexan	C_7H_{14}	101,2	
79	Metil-*n*-propil-cetonă	$C_5H_{10}O$	102,3	S
80	Toluen	C_7H_8	110,8	
81	2-Metil-tiofen	C_5H_6S	112—113	C
82	3-Metil-tiofen	C_5H_6S	114	C
83	Piridină	C_5H_5N	115	
84	Acid acetic	$C_2H_4O_2$	119	
85	Octan	C_8H_{18}	119—120	
86	1,4-Dimetil-ciclohexan	C_8H_{16}	119—125	
87	1,3-Dimetil-ciclohexan	C_8H_{16}	120—125	S
88	Octenă	C_8H_{16}	122—125	S
89	Paraldehidă	$C_6H_{12}O_3$	124	S
90	*n*-Octan	C_8H_{18}	125,6	
91	α-Picolină	C_6H_7N	129	
92	Azulen	$C_{15}H_{18}$	130	S
93	Pirol	C_4H_5N	131	C
94	Dihidroxilen	C_8H_{12}	135	S

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 15 (continuare)

Nr. crt.	Denumirea compușilor	Formula compusului	p.f.	S—C	Nr. crt.	Denumirea compușilor	Formula compusului	p.f.	S—C
95	Hexahidromesitilenă	C_9H_{18}	135—137	S	142	Inden	C_9H_8	182	
96	Etil-benzen	C_8H_{10}	136,15	C	143	Tetrametil-tiofen	$C_8H_{12}S$	183	S
97	Tioxen	C_6H_8S	137	C	144	Anilină	C_6H_7N	184	
98	*m*-Xilen	C_8H_{10}	139,3		145	Acid valerianic	$C_5H_{10}O_2$	186,35	S
99	*p*-Xilen	C_8H_{10}	139,4		146	2,3,5-Trimetil-piridină	$C_8H_{11}N$	186,75	S
100	1,2,4-Trimetil-ciclohexan	C_9H_{18}	141,2		147	3,4-Dimetil-etil-benzen	$C_{10}H_{14}$	189	
101	Acid propionic	$C_3H_6O_2$	141,35		148	Pentametil-ciclohexan	$C_{11}H_{22}$	189—191	S
102	*o*-Xilen	C_8H_{10}	144		149	Acid oxalic	$C_2H_2O_4$	189,5	S
103	β-Picolină	C_6H_7N	144		150	Tiocianat de amoniu	NH_4SCN	190	C
104	2,6-Dimetil-piridină	C_7H_9N	144,4		151	1,3-Dimetil-5-etil-benzen	$C_{10}H_{14}$	190	S
105	γ-Picolină	C_6H_7N	144,6		152	6-Metil-cumaronă	C_9H_8O	190,5	C
106	Stiren	C_8H_8	146	C	153	*o*-Crezol	C_7H_8O	191	
107	Nonilen	C_9H_{18}	150	S	154	Benzonitril	C_7H_5N	191	C
108	*n*-Nonan	C_9H_{20}	150,7	S	155	Decalină	$C_{10}H_{18}$	191,5—195	S
109	Cumen	C_9H_{12}	153		156	Undecen	$C_{11}H_{22}$	192	S
110	2,4-Dimetil-piridină	C_7H_9N	157		157	Metil-heptil-cetonă	$C_9H_{18}O$	195	S
111	Decan	$C_{10}H_{22}$	158—161		158	Tolil-mercaptan	C_7H_8S	195	S
112	2,5-Dimetil-piridină	C_7H_9N	159,5		159	3-Metil-cumaronă	C_9H_8O	195,5	C
113	*n*-Propil-benzen	C_9H_{12}	159,5	C	160	*n*-Undecan	$C_{11}H_{24}$	195,8	
114	*m*-Etil-toluen	C_9H_{12}	162	C	161	Duren	$C_{10}H_{14}$	196	
115	*p*-Etil-toluen	C_9H_{12}	162	C	162	4-Metil-cumaronă	C_9H_8O	198	C
116	2,3-Dimetil-piridină	C_7H_9N	162—163	C	163	Izoduren	$C_{10}H_{14}$	198	C

Scanned with OKEN Scanner

117	Trimetil-tiofen	$C_7H_{10}S$	163	C
118	3,4-Dimetil-piridină	C_7H_9N	164	
119	*n*-Acid butiric	$C_4H_8O_2$	164,5	S
120	Mesitilenă	C_9H_{12}	164,6	
121	*o*-Etil-toluen	C_9H_{12}	164,9	C
122	4-Etil-piridină	C_7H_9N	165	C
123	Dihidromesitilenă	C_9H_{14}	167	S
124	2,4,5-Trimetil-piridină	$C_8H_{11}N$	167	
125	2,3,4-Trimetil-piridină	$C_8H_{11}N$	168	
126	Pseudocumen	C_9H_{12}	169,18	
127	Tiofencl	C_6H_6S	169,5	C
128	3,5-Dimetil-piridină	C_7H_9N	169,5	
129	Diciclopentadienă	$C_{10}H_{12}$	170	C
130	2,4,6-Trimetil-piridină	$C_8H_{11}N$	171	
131	Decenă	$C_{10}H_{20}$	172	S
132	Hexahidroduren	$C_{10}H_{20}$	172—174	
133	2,3,6-Trimetil-piridină	$C_8H_{11}N$	173,5	
134	Cumaronă	C_8H_6O	174	
135	*n*-Decan	$C_{10}H_{22}$	174	S
136	Hexahidro-*p*-crezol	$C_7H_{14}O$	174	S
137	Hemimeliten	C_9H_{12}	176,1	
138	Cimen	$C_{10}H_{14}$	177	C
139	Hidrinden	C_9H_{10}	178	
140	Dihidroprehniten	$C_{10}H_{16}$	180—182	S
141	Fenol	C_6H_6O	181	
164	1,2-Dimetil-4-izopropil-benzen	$C_{11}H_{16}$	199	S
165	*p*-Toluidină	C_7H_9N	200,4	
166	*o*-Toluidină	C_7H_9N	200,7	
167	*p*-Crezol	C_7H_8O	201	
168	Acetofenonă	C_8H_8O	202	C
169	*m*-Crezol	C_7H_8O	202	
170	4-Metil-hidrinden	$C_{10}H_{12}$	203	S
171	1-Metil-decalină	$C_{11}H_{20}$	204	S
172	*m*-Toluidină	C_7H_9N	203,3	
173	1,2,3,4-Tetrametil-benzen	$C_{10}H_{14}$	204,5	S
174	4-Metil-inden	$C_{10}H_{10}$	205	
175	*o*-Etil-fenol	$C_8H_{10}O$	206,5	S
176	Tetralină	$C_{10}H_{12}$	206,8	C
177	2,4-Xilenol	$C_8H_{10}O$	209	
178	2,6-Xilenol	$C_8H_{10}O$	211,2	
179	2,5-Xilenol	$C_8H_{10}O$	211,5	
180	2,4-Xilidină	$C_8H_{11}N$	212	C
181	Dodecen	$C_{12}H_{24}$	213	S
182	*m*-Etil-fenol	$C_8H_{10}O$	214	
183	2,5-Xilidină	$C_8H_{11}N$	215	C
184	*n*-Dodecan	$C_{12}H_{26}$	216,2	S
185	1,6-Dimetil-decalină	$C_{12}H_{22}$	217—223,5	S
186	*p*-Etil-fenol	$C_8H_{10}O$	218	
187	Naftalină	$C_{10}H_8$	218	
188	2,3-Xilenol	$C_8H_{10}O$	218	

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 15 (continuare)

Nr. crt.	Denumirea compușilor	Formula compusului	p.f.	S—C	Nr. crt.	Denumirea compușilor	Formula compusului	p.f.	S—C
189	3,5-Xilenol	$C_8H_{10}O$	219,5		236	6-Metil-chinolină	$C_{10}H_9N$	258,6	C
190	Mesitol	$C_9H_{12}O$	219,5	S	237	Acid *o*-metil-benzoic	$C_8H_8O_2$	259,2	S
191	3,5-Xilidină	$C_8H_{11}N$	220—221	C	238	3-Metil-chinolină	$C_{10}H_9N$	259,55	C
192	3,6-Dimetil-cumaronă	$C_{10}H_{10}O$	221	C	239	2,6-Dimetil-naftalină	$C_{12}H_{12}$	260,5	
193	4,5-Dimetil-cumaronă	$C_{10}H_{10}O$	221	C	240	2,7-Dimetil-naftalină	$C_{12}H_{12}$	262	C
194	4,6-Dimetil-cumaronă	$C_{10}H_{10}O$	221	C	241	1,7-Dimetil-naftalină	$C_{12}H_{12}$	262	C
195	*p*-Metil-tolil-cetonă	$C_9H_{10}O$	222	S	242	1,3-Dimetil-izochinolină	$C_{11}H_{11}N$	262,4	C
196	Tionaften	C_8H_6S	222	C	243	1,6-Dimetil-naftalină	$C_{12}H_{12}$	262,5	
197	2,3-Xilidină	$C_8H_{11}N$	223	C	244	5-Metil-chinolină	$C_{10}H_9N$	262,7	C
198	3,4-Xilenol	$C_8H_{11}O$	225		245	4-Metil-chinolină	$C_{10}H_9N$	264,7	C
199	Dimetil-inden	$C_{11}H_{12}$	225—230		246	5-Metil-izochinolină	$C_{10}H_9N$	264,9	C
200	4,6-Dimetil-hidrinden	$C_{11}H_{14}$	226—232	S	247	3-Metil-indol	C_9H_9N	265	C
201	Perhidrofluoren	$C_{13}H_{22}O$	230	S	248	1,5-Dimetil-naftalină	$C_{12}H_{12}$	265	C
202	Pseudocumenol	$C_9H_{12}O$	232		249	6-Metil-izochinolină	$C_{10}H_9N$	265,5	C
203	3-Etil-5-metil-fenol	$C_9H_{12}O$	233,5		250	7-Metil-indol	C_9H_9N	266	C
204	2,3,4,5-Tetrametil-piridină	$C_9H_{13}N$	233		251	2-3-Dimetil-naftalină	$C_{12}H_{12}$	266	C
205	Izopseudocumenol	$C_9H_{12}O$	233	C	252	1,2-Dimetil-naftalină	$C_{12}H_{12}$	266,5	C
206	Metil-nonil-carbinol	$C_{11}H_{24}O$	234—236	S	253	4-Metil-indol	C_9H_9N	267	C
207	Perhidrodifenil	$C_{12}H_{22}$	234—236	S	254	5-Metil-indol	C_9H_9N	267	C
208	Perhidroacenaften	$C_{12}H_{20}$	235,5	S	255	3-Metil-difenil	$C_{13}H_{12}$	269	C
209	Chinolină	C_9H_7N	238		256	5,8-Dimetil-chinolină	$C_{11}H_{11}N$	> 270	C
210	Izoomocatechină	$C_7H_8O_2$	239	S	257	4-Metil-difenil	$C_{13}H_{12}$	271	C

Scanned with OKEN Scanner

211	7-Hidroxi-cumaronă	$C_8H_6O_2$	240	C
212	Metil-tionaften	C_9H_8S	240—245	C
213	Hexahidrofluoren	$C_{13}H_{16}$	240—250	S
214	2-Metil-naftalină	$C_{11}H_{10}$	241,14	
215	Izochinolină	C_9H_7N	243,25	
216	1-Metil-naftalină	$C_{11}H_{10}$	244,78	
217	4-Hidroxi-hidrinden	$C_9H_{10}O$	245	C
218	Pirocatechină	$C_6H_6O_2$	245	S
219	2-Metil-chinolină	$C_{10}H_9N$	247,6	
220	8-Metil-chinolină	$C_{10}H_9N$	247,75	C
221	3,4,5-Trimetil-fenol	$C_9H_{12}O$	248	C
222	Durenol	$C_{10}H_{14}O$	248	C
223	Acid benzoic	$C_7H_6O_2$	249	C
224	Guajacol	$C_7H_8O_2$	250	S
225	Omocatechină	$C_7H_8O_2$	251	S
226	5-Hidroxi-hidrinden	$C_9H_{10}O$	251	C
227	2-Etil-naftalină	$C_{12}H_{12}$	252	
228	1-Etil-naftalină	$C_{12}H_{12}$	252	S
229	3-Metil-izochinolină	$C_{10}H_9N$	252,2	C
230	Indol	C_8H_7N	253	C
231	Dimetil-catechină	$C_8H_{10}O_2$	253	S
232	Difenil	$C_{12}H_{10}$	255,2	
233	1-Metil-izochinolină	$C_{10}H_9N$	255,2	C
234	2,8-Dimetil-chinolină	$C_{11}H_{11}N$	255,3	C
235	7-Metil-chinolină	$C_{10}H_9N$	257,6	C
258	2-Metil-indol	C_9H_9N	271,5	C
259	o-Fenil-fenol	$C_{12}H_{10}O$	275	C
260	Rezorcină	$C_6H_6O_2$	276,5	S
261	1,3,7-Trimetil-naftalină	$C_{13}H_{14}$	280	C
262	α-Naftol	$C_{10}H_8O$	280	
263	Acenaften	$C_{12}H_{10}$	280,7	
264	α-Naftofuran	$C_{12}H_8O$	283	C
265	β-Naftofuran	$C_{12}H_8O$	285	C
266	2,3,5-Trimetil-naftalină	$C_{13}H_{14}$	285	C
267	Hidrochinonă	$C_6H_6O_2$	285	S
268	2,3,6-Trimetil-naftalină	$C_{13}H_{14}$	286	
269	β-Naftol	$C_{10}H_8O$	286	
270	Difenilen-oxid	$C_{12}H_8O$	287	C
271	2,4,6-Trimetil-chinolină	$C_{12}H_{13}N$	288	C
272	3,4-Dimetil-difenil	$C_{14}H_{14}$	289	C
273	4,4-Dimetil-difenil	$C_{14}H_{14}$	292	C
274	γ-Difenilen-metan	$C_{13}H_{10}$	295	C
275	4,5-Benzinden	$C_{13}H_{12}$	295	C
276	1-Naftonitril	$C_{11}H_7N$	297	C
277	1-Metil-difenilen-oxid	$C_{13}H_{10}O$	298	C
278	Fluoren	$C_{13}H_{10}$	298	C
279	Hidroacridină	$C_{13}H_{11}N$	300	C
280	1-Naftil-amină	$C_{10}H_9N$	301	C
281	2-Metil-difenilen-oxid	$C_{13}H_{10}O$	303,5	C
282	2-Naftonitril	$C_{11}H_7N$	304	C

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 15 (continuare)

Nr. crt.	Denumirea compușilor	Formula compusului	p.f.	S—C	Nr. crt.	Denumirea compușilor	Formula compusului	p.f.	C—S
283	2-Naftil-amină	$C_{10}H_9N$	306	C	316	2,6-Dimetil-antracen	$C_{16}H_{14}$	>360	S
284	Octadecan	$C_{18}H_{38}$	308		317	2,3,6-Trimetil-antracen	$C_{17}H_{16}$	>360	S
285	Heneicosan	$C_{21}H_{44}$	>310		318	2,3,6,7-Tetrametil-antracen	$C_{18}H_{18}$	>360	S
286	2-Metil-fluoren	$C_{14}H_{22}$	318	C	319	2,6-Dimetil-naftacen	$C_{20}H_{16}$	>360	S
287	3-Metil-fluoren	$C_{14}H_{12}$	318	C	320	Nonacosan	$C_{29}H_{60}$	>360	S
288	*p*-Fenil-fenol	$C_{12}H_{10}O$	319	C	321	Metil-carbazol	$C_{13}H_{11}N$	363	C
289	Melenă	$C_{30}H_{60}$	>320	S	322	1,2,3,4-Tetrahidrofluoranten	$C_{16}H_{14}$	364	
290	Tricosan	$C_{23}H_{48}$	320,7		323	Truxen	$(C_9H_6)_2$	364,5	
291	Tetracosan	$C_{24}H_{50}$	324,1		324	3-Metil-carbazol	$C_{13}H_{11}N$	365	C
292	Pentacosan	$C_{25}H_{52}$	>325		325	Fluoranten	$C_{16}H_{10}$	382	C
293	Docosan	$C_{22}H_{46}$	327		326	2,3,5,6-Dibenzo-cumaronă	$C_{16}H_{10}O$	395	C
294	Nonadecan	$C_{19}H_{40}$	328		327	Piren	$C_{16}H_{10}$	393	C
295	Hexacosan	$C_{26}H_{54}$	>330		328	1,9-Benzoxanten	$C_{16}H_{10}O$	395	C
296	Heptacosan	$C_{27}H_{56}$	>330		329	2-Hidroxi-fenantren	$C_{14}H_{10}O$	396	C
297	Octacosan	$C_{28}H_{58}$	>330		330	Reten	$C_{18}H_{18}$	396,8	C
298	Difenilen-sulfură	$C_{12}H_8S$	332	C	331	1,2-Benzofluoren	$C_{17}H_{12}$	413	C
299	Fenantren	$C_{14}H_{10}$	340	C	332	2,3-Benzofluoren	$C_{17}H_{12}$	415	C
300	Tetrametil-bifenol	$C_{16}H_{18}O_2$	341	C	333	Nafto-2′, 3′,-1,2-antracen	$C_{22}H_{14}$	>424	C
301	Antracen	$C_{14}H_{10}$	342,3		334	1,2-Benzonaftacen	$C_{22}H_{14}$	>425	C
302	Acridină	$C_{13}H_9N$	346	C	335	Fenantridonă	$C_{13}H_9NO$	435	C
303	2-Hidroxi-difenilen-oxid	$C_{12}H_8O_2$	348	C	336	Dibenzotionaften	$C_{16}H_{10}S$	440	C
304	Fenantridină	$C_{13}H_9N$	349	C	337	Sulf	S	444,6	C
305	3-Metil-fenantren	$C_{15}H_{12}$	350	C	338	Crisen	$C_{18}H_{12}$	448,5	C
306	Carbazol	$C_{12}H_9N$	352	C	339	Trifenilen	$C_{18}H_{12}$	450	C
307	2-Hidroxi-fluoren	$C_{13}H_{10}O$	352	C	340	2,3-Benzocarbazol	$C_{16}H_{11}N$	450	C
308	4,5-Fenantrilen-metan	$C_{15}H_{10}$	353	C	341	Crachen	$C_{24}H_{18}$	500	C
309	9-Metil-fenantren	$C_{15}H_{12}$	354,5	C	342	Benzo-eritren	$C_{24}H_{18}$	>500	C
310	1-Metil-fenantren	$C_{15}H_{12}$	354,5	C	343	1,2-Benzo-antracen	$C_{18}H_{12}$	500—510	C
311	2-Fenil-naftalină	$C_{16}H_{12}$	357,5	C	344	Perilen	$C_{20}H_{12}$	500—510	C
312	Hidroxi-antracen	$C_{14}H_{10}$	360	C	345	4,5-Benzo-piren	$C_{20}H_{12}$	500—510	C
313	Naftacen	$C_{18}H_{12}$	>360	C	346	1,2-Benzo-piren	$C_{20}H_{12}$	500—510	C
314	2-Metil-antracen	$C_{15}H_{12}$	>360		347	Picen	$C_{22}H_{14}$	519	C
315	2,7-Dimetil-antracen	$C_{16}H_{14}$	>360		348	Clorură de amoniu	NH_4Cl	520	C

Scanned with OKEN Scanner

cărbune de Petrila, de Aninoasa şi de Lonea), gudroanele primare, conţinute în gazele de semicarbonizare, nu sînt recuperate, ci sînt arse în aer liber, împreună cu gazele. Gudroanele produse la Petrila (la semicarbonizarea unui amestec de cărbune P.A.L.) se prelucrează în instalaţia respectivă de la „Preparaţia Petrila".

Prelucrarea gudroanelor include două mari categorii de procese:

a) valorificarea directă, adică separarea de fracţiuni mai mult sau mai puţin omogene, respectiv obţinerea de componenţi izolaţi, în diferite grade de puritate; de obicei aceste operaţii se fac în cadrul uzinelor cocsochimice;

b) chimizarea, în care intervin transformări chimice ale componenţilor respectivi şi care aparţin industriei chimice. Unele din aceste procese, cum sînt hidrogenarea şi cracarea, produc la rîndul lor fracţiuni conţinînd amestecuri ce urmează să fie prelucrate după procedeele folosite în industria petrolieră. În general, sînt prelucrate după aceste două procedee gudroanele primare, deoarece:

— se produc în procente mai mari decît gudroanele de temperatură înaltă;

— fracţiunea de hidrocarburi din gudroanele primare este mai mare decît fracţiunea corespunzătoare din gudroanele de temperatură înaltă;

— gudroanele de temperatură înaltă sînt în special de natură aromatică, prea sărace în hidrogen pentru a face favorabil procesul de cracare şi, pe de altă parte, prea rezistente la hidrogenare;

— gudroanele de temperatură înaltă sînt mai bine valorificate prin constituenţii lor ca atare, în cadrul industriei chimice.

Procedeele de valorificare directă constau din procese fizice (decantare, distilare şi rectificare, cristalizare, filtrare-presare, sublimare) şi din procese chimice (rafinare cu acizi şi alcalii, alcalinizare pentru prepararea fenoxizilor, urmată de acidulare pentru punerea în libertate a fenolilor, sulfonare, urmată de hidroliză pentru separarea *m*-crezolului de *p*-crezol etc.). Atît procedeele de valorificare directă cît şi procedeele de chimizare pot fi aplicate ca schemă de lucru, şi conduse în diverse moduri şi intensităţi, după cerinţele consumatorilor respectivi, după condiţiile economice ale momentului, după nivelul de dezvoltare al industriei chimice.

Se poate urmări, astfel, separarea unor *substanţe* necesare industriei chimice, de exemplu: hidrocarburi aromatice (benzen, întrebuinţat ca dizolvant sau ca materie primă în industria organică de sinteză; toluen, servind la fabricarea explozivilor, coloranţilor, lacurilor, produselor farmaceutice etc.; xileni, folosiţi ca dizolvanţi, sau la prepararea cernelurilor tipografice etc.); *hidrocarburi cu multe nuclee aromatice* (naftalină, antracen, întrebuinţat ca materie primă pentru materiile colorante antrachinonice; acenaften, folosit la fabricarea materiilor colorante din clasa tioindigoului etc.); *fenoli* (fenol, crezoli etc.); *baze piridice* (piridină, picoline, chinolină şi derivaţi, folosite în industria farmaceutică, pe scară din ce în ce mai întinsă); *compuşi cu azot*, ce nu au un caracter bazic (pirol şi derivaţii lui, indolul întrebuinţat în industria parfumurilor, carbazolul, care serveşte la fabricarea materiilor colorante cu sulf etc.); *compuşi cu sulf* (sulfură de carbon, servind la fabricarea tetraclorurii de carbon, a xantogenaţilor, a mătăsii artificiale etc.) etc.

De asemenea, se poate urmări obţinerea unor *fracţiuni* folosite drept carburanţi, lubrifianţi, materie primă pentru cracare, solvenţi „nafta" (denumire comercială pentru unele fracţiuni ale căror caracteristici se dau mai departe) folosiţi în industria vopselelor, lacurilor, cauciucului, materie primă pentru hidrogenare, lichide pentru impregnarea lemnului (fungicide), parafină, uleiuri

pentru flotaţia minereurilor şi cărbunelui, asfalt, folosit ca liant în brichetarea cărbunilor, pentru drumuri, la fabricarea electrozilor etc.

Faţă de actualele debuşeuri şi prin aplicarea actualelor procedee de separare şi purificare, concentraţiile diferitelor substanţe sau grupe de substanţe din gudron justifică economic recuperarea şi prelucrarea acestuia.

În ţară la noi, este standardizat (STAS 3362-52) gudronul obţinut ca distilat la cocsificarea amestecului de cărbuni folosit pentru obţinerea cocsului pentru furnale înalte, pentru care se prevăd două calităţi (tabela 16).

Tabela 16. Caracteristicile gudronului obţinut ca distilat la cocsificarea amestecului de cărbuni folosit pentru obţinerea cocsului pentru furnale după STAS 3362-52

Caracteristici	Condiţii de admisibilitate	
	Calitatea I (gudron deshidratat)	Calitatea II (gudron brut)
Apă, în %, max	1	7
Densitate relativă ρ_4^{20}	1,15	1,25
Cenuşă, în %, max.	0,2 (raportat la gudron anhidru)	
Substanţe insolubile în benzen (carbon liber), în %, max.	15 (raportat la gudron anhidru)	
Aciditate minerală	lipsă	
Alcalinitate	slab alcalină	
Distilare fracţionată, în % vol.:		
— la 170—230°C distilă	6—11	
— la 230—270°C distilă	14—19	
— la 270—350°C distilă	9—13	
Punctul de înmuiere al reziduului, în °C, min.	60	
Materii volatile, în %, max.	85 (raportat la gudron anhidru)	
Conţinut de fenoli, în %, min.	0,5 (raportat la gudron anhidru)	
Conţinut de naftalină brută, în %, min. .	5 (raportat la gudron anhidru)	
Conţinut de antracen brut, în %, min . .	0,7 (raportat la gudron anhidru)	

Începînd cu perioada de după primul război mondial, au luat dezvoltare şi au fost puse la punct procedeele prin care se obţin carburanţi în urma hidrogenării directe a gudroanelor sau cărbunilor, precum şi a hidrogenării oxidului de carbon (sinteza carburanţilor, din gazul de apă). Costul benzinei obţinută prin hidrogenare tinde să egaleze costul benzinei produsă din ţiţei.

Scanned with OKEN Scanner

FLUXURI GENERALE

a) Valorificarea directă

Schemele generale de prelucrare depind de tipul gudronului respectiv şi de întrebuinţările ce urmează să se dea produselor rezultate.

α) **Gudroanele de semicarbonizare** (în afară de folosirea lor drept combustibil direct) sînt prelucrate, în general, după următoarele scheme:

— după defenolare, ca materie primă în procedee de prelucrare asemănătoare celor din industria petrolieră, constituţia lor fiind sensibil similară;

— pentru extragerea parafinei;

— ca materie primă în procesele de cracare sau de hidrogenare, datorită în primul rînd faptului că rezultă din procesul de distilare uscată în procente mai mari decît gudroanele de temperatură înaltă şi, în al doilea rînd, datorită constituţiei lor predominant parafinoasă.

În fig. 11 se dă un exemplu de schemă generală de prelucrare a gudroanelor primare din cărbune brun [9]. După cum se vede din exemplul de schemă de lucru, la prelucrarea gudroanelor primare ale cărbunelui brun experimentat, s-au obţinut: 67,5% produse lichide, 22,5% produse solide (adică 10% parafină, 10% smoală, 2,5% cocs), 10% gaze.

În tabela 17 se dau cîteva caracteristici ale unora dintre produsele lichide obţinute în exemplul de mai sus.

În tabela 18 se dau cifre orientative, reprezentînd procente de gudroane obţinute prin carbonizarea la temperatură joasă, şi procente de carburant obţinute prin prelucrarea gudroanelor primare, raportate, şi unele şi celelalte, la cărbunele supus operaţiei.

În diagrama din fig. 12 se pot urmări randamentele diferitelor produse obţinute din gudroane primare, prin aplicarea diferitelor scheme de prelucrare.

La „Preparaţia Petrila", în instalaţia de prelucrare a subproduselor bateriei de semicarbonizare, se face o distilare a gudronului în vederea obţinerii unei fracţiuni distilate (denumită „ulei mediu", care conţine însă şi fracţiunea uşoară) pînă la 240°C şi a reziduului (smoala).

Fracţiunea distilată este folosită la flotaţie, iar smoala (după oxidare cu aer în aceeaşi blază în care s-a făcut distilarea) este întrebuinţată ca liant în fabricaţia brichetelor.

β) **Gudroanele de temperatură înaltă** sînt prelucrate, în vederea valorificării directe, în mai multe etape:

— obţinerea de fracţiuni brute, de obicei prin distilarea gudronului; în tabela 19 se arată fracţiunile mari, obţinute prin distilarea gudroanelor de temperatură înaltă (valori medii);

— separarea din fracţiuni a componenţilor izolaţi prin diferite metode, sau obţinerea de fracţiuni mai înguste, eventual prin procesul de rectificare;

— tratamente chimice (tratări cu soluţii de alcalii, rafinări cu acid sulfuric de diferite concentraţii etc.) în vederea purificării, la gradul de puritate necesar, al compuşilor izolaţi sau a fracţiunilor înguste, adică rafinarea;

— alte procedee fizice (cristalizare, sublimare etc.).

În gudron se poate adăuga uleiul rămas de la extracţia antracenului, care a servit în spălătoare-absorbitoare (scrubere) la denaftalinizarea gazelor de cocsărie (la noi în ţară gudronul recuperat în cocsăria de la Reşiţa este trimis după ce i s-a adăugat uleiul de spălare de la denaftalinizare, la Vasiova, pentru prelucrare).

Scanned with OKEN Scanner

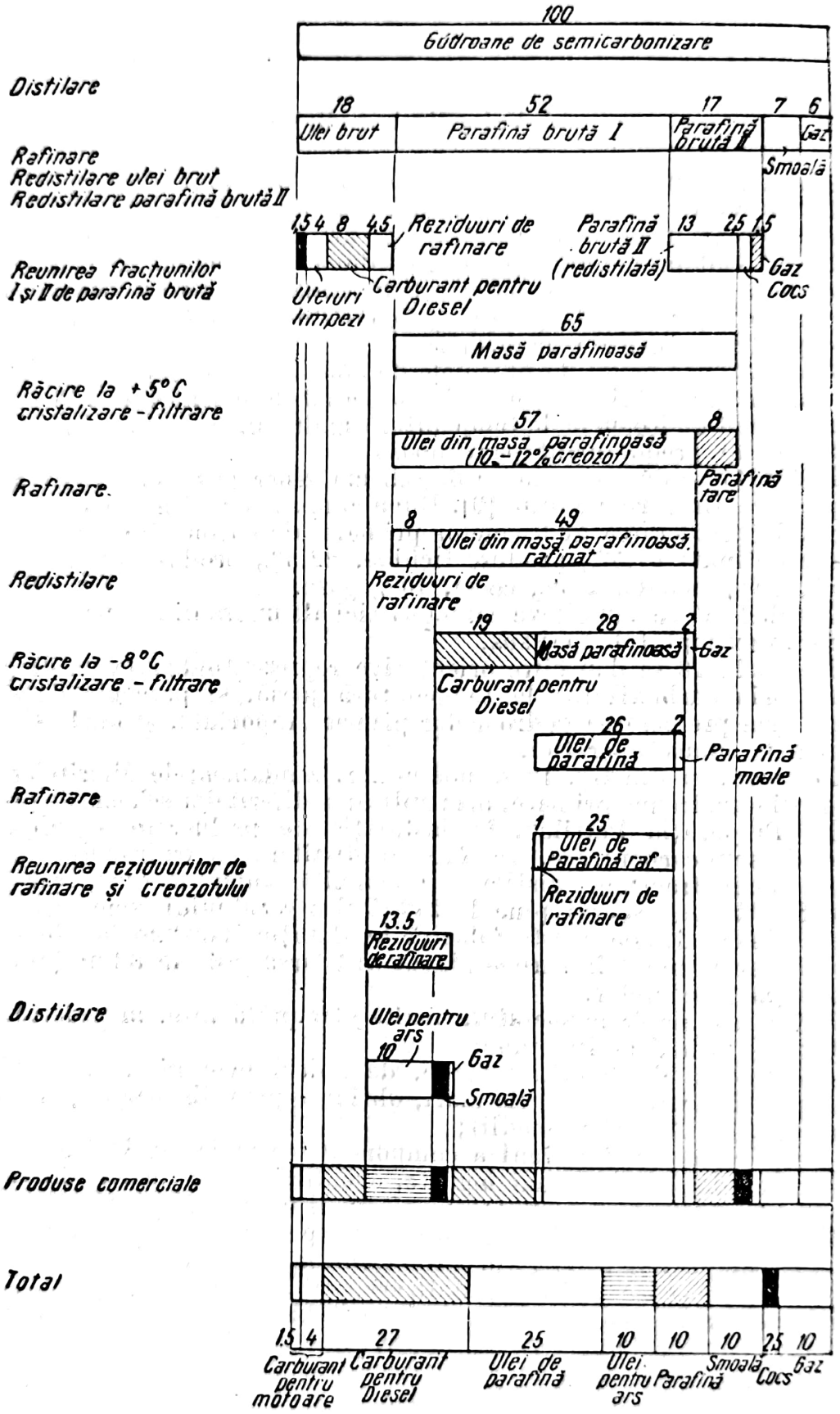


Fig. 11. Valorificarea directă a gudroanelor primare din cărbune brun.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 17. Caracteristicile unora dintre produsele lichide obținute prin prelucrarea unui gudron primar de cărbune brun

Produs lichid	Greutate specifică	Punct de topire, în °C	Punct de inflamabilitate, în °C	Creozot, în %	Distilare		Viscozitate în °E la 20°C	Putere calorifică, în kcal/kg	
					punct inițial, în °C	punct final, în °C		H_i	H_s
Benzină	0,775	—	—5	0	58	200	—	10 120	10 802
Ulei Diesel	0,880—0,894	<—10	80—100	1—3	180	>350	1,2—1,4	9 650	10 250
Ulei de creozot	0,900—0,930	0—5	90—130	3	230	35% la 300	1,5—2,5	9 750	10 250
Ulei de creozot	0,940—0,980	—	80—100	40—70	180—200	70% la 250	—	8 800	9 350
Ulei folosit drept combustibil	0,950—0,990	—2	75	20—25	—	—	2,6—4	8 800	9 800

Tabela 18. Cantitățile de gudron și de carburant obținute prin prelucrarea gudroanelor primare

Tipul cărbunelui	Gudron, în %		Carburant, în %	
	defenolat	anhidru	<200°C	<250°C
Huilă de gaz . . .	7,6	10	1,25	2,9
Huilă grasă	5,2	6,7	0,4	1,9
Cărbune brun . . .	3,6	5	0,3	2
Lignit	15,8	25	1,18	5,4
Lignit pămîntos . .	6,1	8	0,58	2,35

Tabela 19. Fracțiunile mari obținute prin distilarea gudroanelor de temperatură înaltă

Distilat între temperaturile, în °C	Fracțiune	% față de gudron	Densitate
0—170	Ulei ușor . . .	1—2	0,94
170—230	Ulei mediu . .	8—10	0,98
230—270	Ulei greu . . .	6—11	1,04
270—350	Ulei antracenic	16—20	1,08
>350	Smoală	55—60	—

Scanned with OKEN Scanner

Înaintea distilării sau a altor procese, gudroanele de orice tip se supun de obicei unor operaţii preliminare de purificare, pentru înlesnirea desfăşurării proceselor ce urmează.

În fig. 13 [9] se dă o schemă generală de prelucrare în vederea valorificării directe a gudronului de temperatură înaltă din huilă.

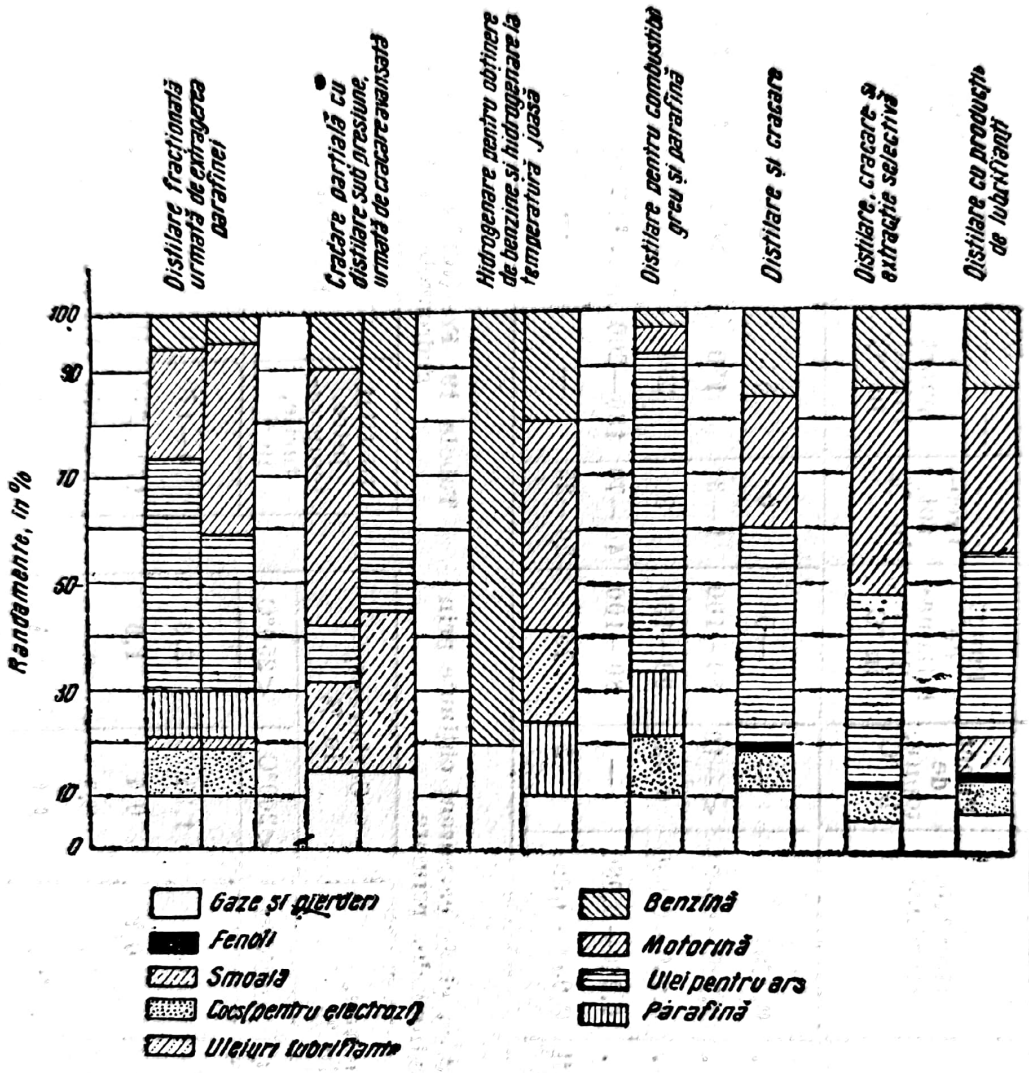


Fig. 12. Randamente de diferite produse obţinute prin diferite scheme de prelucrare, din gudroane primare.

Pentru prelucrarea uleiului uşor se dă ca exemplu schema din fig. 14, cuprinzînd operaţiile din instalaţia de recuperare a gazelor din cocsărie (degudronarea şi răcirea gazelor, colectarea şi prelucrarea apelor amoniacale), precum şi operaţiile de captare şi prelucrare a uleiului uşor pînă la fracţiunile comerciale de „benzen brut", „toluen brut", „xilen brut", „solvent nafta", „cumaronă".

Produsele brute de la rectificarea uleiului uşor poartă diferite denumiri comerciale oficiale. În tabela 20 sînt date denumirile comerciale folosite în Franţa [9].

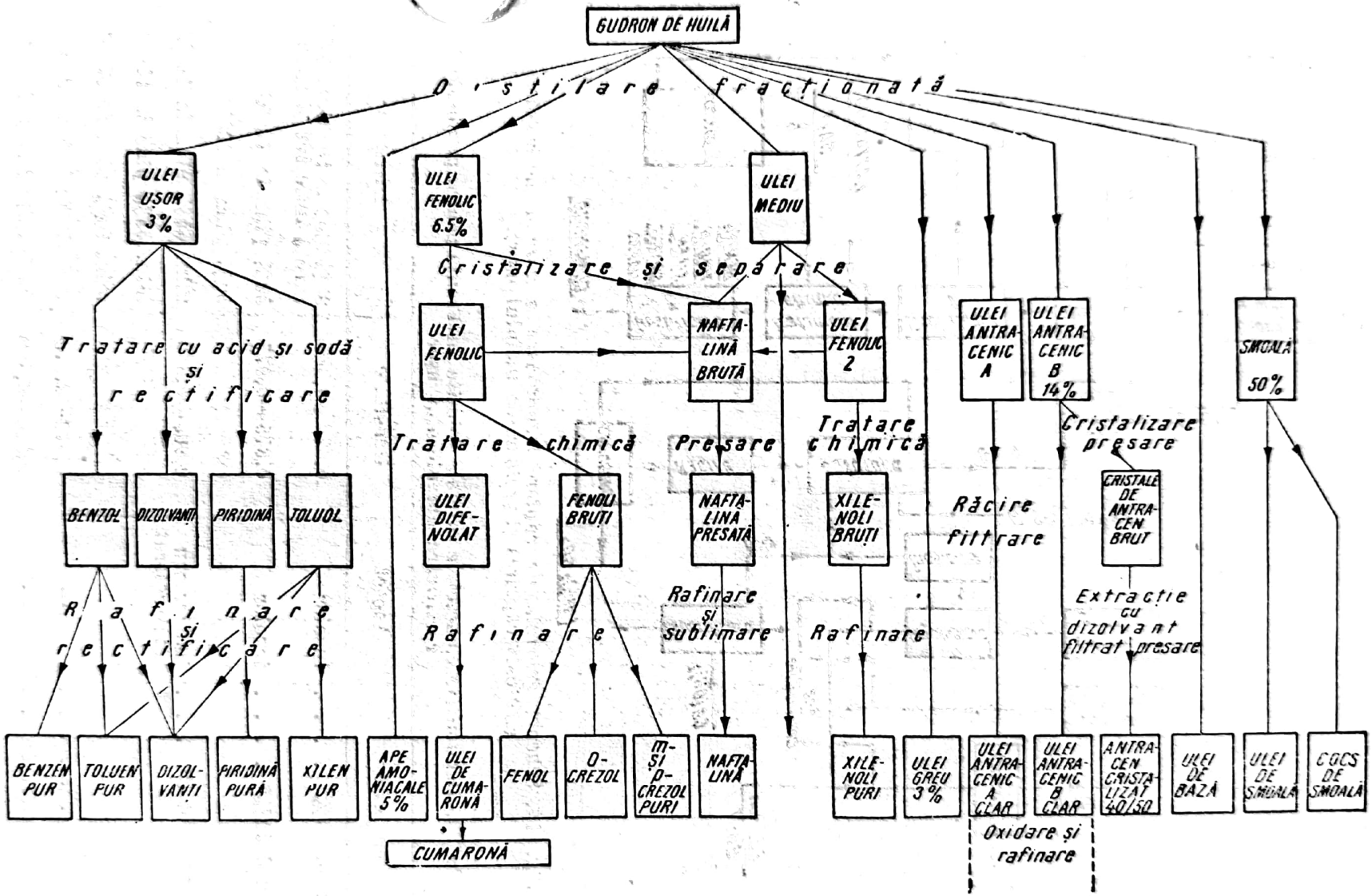


Fig. 13. Valorificarea directă a gudroanelor de temperatură înaltă, din huilă.

Scanned with OKEN Scanner

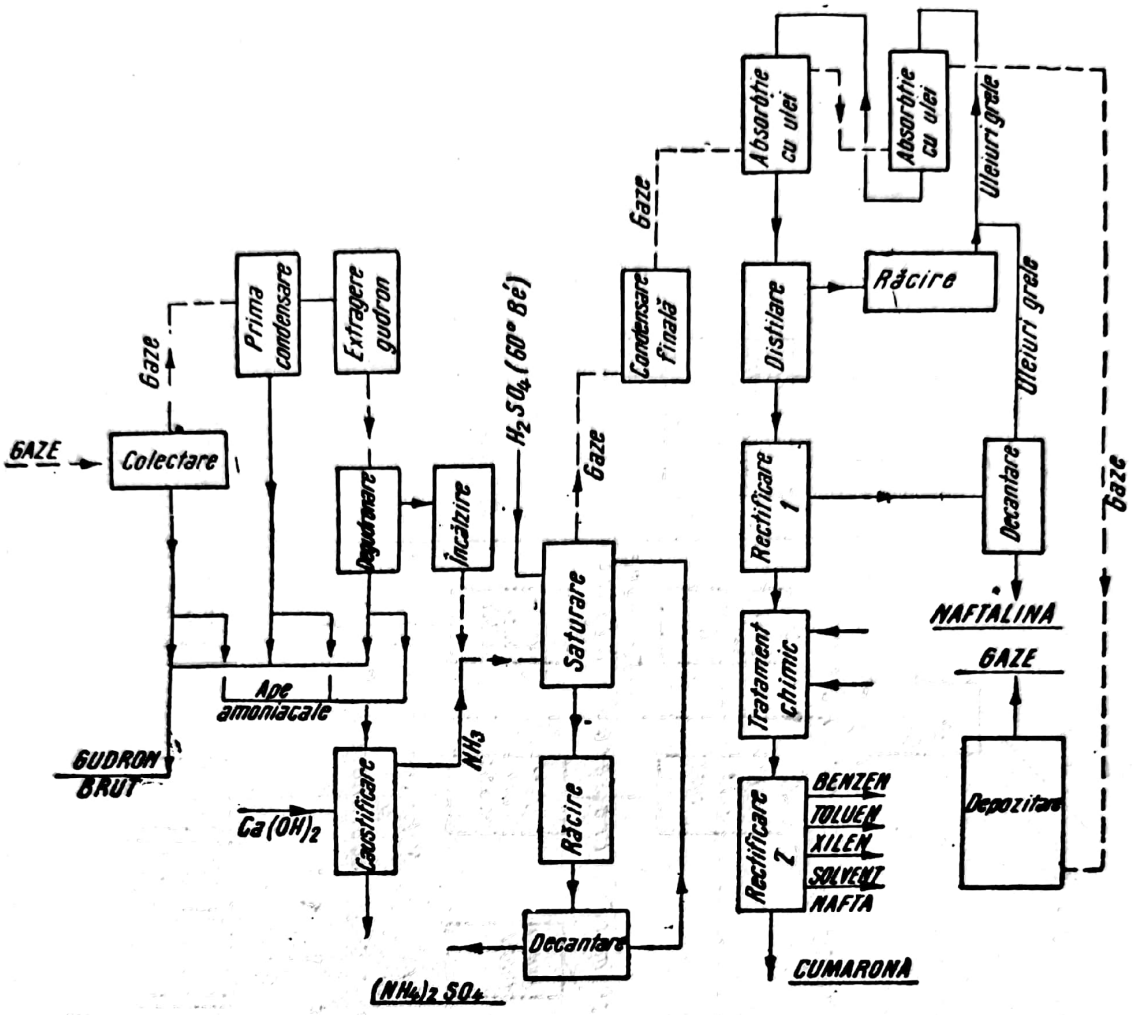


Fig. 14. Schema generală de captare-degudronare a gazelor de cocsărie (inclusiv captarea și prelucrarea uleiului ușor).

Tabela 20. Denumirile comerciale oficiale folosite în Franța pentru produsele de rectificare ale uleiului ușor

Denumire	Aspect	Densitate	Distilare
„Benzol 90%“	incolor	0,878—0,885	90% pînă la 100°C, restul de 10% între 100 și 125°C
„Benzol 50%“	incolor	0,875—0,977	50% pînă la 100°C
			90% pînă la 120°C
„Benzol motor“ . . .	incolor sau slab colorat	0,865—0,885	min. 65% pînă la 100°C
			min. 85% pînă la 140°C
			min. 95% pînă la 170°C
„Toluen“	—	0,870—0,875	90% între 100 și 120°C
„Solvent nafta I“ . .	—	0,870—0,880	90% între 120 și 160°C
„Solvent nafta II“ . .	—	0,890—0,910	90% între 120 și 180°C

Tabela 21. Caracteristicile analitice ale unor tipuri comerciale de benzen din U.S.A.

Benzen	Densitate la 15,5°C	Distilare			Compuși cu sulf
		punct inițial, în °C	punct final, în °C	interval, în °C	
Benzen „fără tiofen"	0,882—0,886	peste 79,2	sub 81,2	1	fără: H_2S, SO_2, C_4H_4S, C
Benzen „pentru nitrare"	0,882—0,886	peste 79,2	sub 81,2	1	fără: H_2S, SO_2
Benzen industrial pur	0,875—0,886	peste 78,2	sub 81,2	2	idem
Benzen industrial 90%	0,875—0,886	peste 78,2	sub 120	41,8	idem
Benzen pentru carburanți *)	0,865—0,885	76—82	sub 170	88—94	sulf total sub 0,4%
Benzen pentru motoare (cu inhibitori)	peste 0,870	70—82	sub 170	88—100	idem

*) Se folosește ca adaos antidetonant (pînă la 50%) în benzinele de distilare primară și de cracare (din cauza diferenței de densitate, benzinele cu adaos de benzen au căldura de combustie, raportată la volume, mai mare decît cele fără adaos).

Benzenul se adaugă, de asemenea, ca „unificator" în proporție de 15%, în carburantul pentru motoarele cu explozie, în care restul este constituit din: 42,5% benzină și 42,5% etanol. În timp ce benzina este miscibilă în orice proporții cu alcoolul absolut, fără acest „al 3-lea solvent" nu se realizează omogenizarea amestecului de benzină cu etanol în prezența apei (din alcool).

Tabela 22. Caracteristicile benzenului tehnic, după STAS 310-49

Caracteristici	Benzen tehnic	Caracteristici	Benzen tehnic
Densitate la 15°C	0,870—0,880	Sulfonare: — produs sulfonat, în % vol. min.	95
Distilare (la presiunea de 760 mm coloană de mercur):		Culoare Saybolt, min	+25
— punct inițial de fierbere, în °C, min	76	Punct de solidificare, în °C, min.	+ 2
— punct final de fierbere, în °C, max.	82,5	Aciditate minerală și alcalinitate	lipsă
— recuperat, în %, min.	98	Aciditate organică, în mg KOH la 100 cm^3, max.	1
— recuperat + reziduu, în %, min.	99	Apă și impurități mecanice	lipsă
pierdere, în %, max.	1	Sulf, în %, max.	0,1

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 21 se dau, ca exemplu, caracteristicile analitice convenţionale corespunzătoare tipurilor comerciale admise în S.U.A. pentru benzenul folosit în diverse ramuri tehnice [7].

La noi în ţară, sînt precizate prin STAS 310-49 condiţiile tehnice pentru „benzenul tehnic", definit însă ca „produs petrolier format din benzen (C_6H_6) impurificat cu hidrocarburi cu punct de fierbere apropiat de cel al benzenului". În tabela 22 se dau proprietăţile fizico-chimice ale acestui benzen tehnic.

În tabela 23 este dat un exemplu de randamente obţinute din prelucrarea uleiurilor provenite de la pirogenarea şisturilor.

Tabela 23. Randamentele de componenţi obţinuţi din prelucrarea uleiurilor provenite prin pirogenarea şisturilor

Component	%
Motorină	30
Ulei spindel	29
Ulei pentru motoare	12
Petrolatum	10
Smoală	2
Pierderi	17
Total	100

În tabela 24 sînt date caracteristicile unui gudron primar, obţinut dintr-o turbă (daneză) folosit drept înlocuitor de carburant pentru motoare Diesel.

Tabela 24. Caracteristicile unui gudron primar obţinut din turbă

Caracteristici	
Densitate la 20°C	0,931
Viscozitate, în °E:	
la 20°C	3,1
la 30°C	1,96
la 50°C	1,46
Congelare, în °C	17
Punct de inflamabilitate, în °C	58
Putere calorifică, în kcal/kg:	
inferioară	8 700
superioară	9 700
Cocs Conradson, în %	0,26
Indice Diesel	16
Sulf, în %	0,64
Apă şi cenuşă, în %	urme

b) Chimizarea

În cele ce urmează se vor lua în considerare procedeele după care, din gudroanele de cărbune, se obţin produse intermediare, asemănătoare uleiurilor minerale (petroliere), adică procedeele de *cracare* şi de *hidrogenare*, admiţîndu-se că orice altă prelucrare chimică a diferiţilor componenţi sau grupe de componenţi ai gudroanelor, aparţine industriei chimice în general.

α) **Cracarea** este un proces care s-a dezvoltat în industria petrolieră pentru producerea de carburanţi. El constă în transformarea fracţiunilor grele în fracţiuni uşoare, în special în benzină, prin acţiunea căldurii asupra hidrocarburilor, în prezenţa sau absenţa de catalizatori, cînd se produc ruperi de molecule, migrări de atomi de hidrogen, regrupări, izomerizări, polimerizări.

Ca proces, cracarea reprezintă complexul totalităţii diferitelor reacţii. Se ţine seama de următoarele considerente:

Scanned with OKEN Scanner

— aceleaşi hidrocarburi pot suferi diferite transformări; astfel, după date experimentale, la cracarea *n*-butanului se descompun:

10% după ecuaţia: $C_4H_{10} \rightarrow H_2 + C_4H_8$,
30% după ecuaţia: $C_4H_{10} \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$,
60% după ecuaţia: $C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + C_3H_6$;

— pentru diferite grupe de hidrocarburi există diferite scheme de transformare;

— natura unora din hidrocarburile prezente influenţează transformarea celorlalte.

Mersul reacţiilor de cracare este influenţat de:

1) compoziţia materiei prime iniţiale;

2) temperatura procesului (respectiv sensul procesului şi viteza de reacţie a cracării);

3) presiunea în zona de cracare şi starea de agregare a produsului ce se supune cracării. Cu toate că procesul de descompunere a moleculelor prin cracare este o reacţie monomoleculară (aşa cum este actualmente acceptat pe scară largă), şi deci nu ar trebui să depindă de presiune, totuşi, după teoria descompunerii în lanţ, prin ridicarea presiunii se micşorează perioada de timp dintre momentul de formare a unui radical şi ciocnirea lui cu alte molecule, deci transformarea radicalului mai mare în moleculă; ca urmare, prin ridicarea presiunii apar în gazele de cracare, pe lîngă metan şi etan, şi hidrocarburi parafinice cu molecule mai mari;

4) durata timpului reacţiei (a cărei variaţie, în intervale limitate de temperaturi în care nu se produc schimbări în probabilitatea termodinamică a reacţiilor principale, poate compensa variaţia de temperatură);

5) adîncimea transformării.

Mecanismul procesului de cracare este incomplet cunoscut; se ştie însă că are loc prin intermediul radicalilor liberi. Existenţa acestor radicali a fost dovedită experimental. Din cauza duratei foarte scurte, durată care scade cu cît este mai mare radicalul (s-a determinat, de exemplu, că jumătate din viaţa radicalului metil este de 0,006 s), nu s-au găsit experimental radicali liberi mai mari decît etilul. Radicalii mai mari se scindează la legăturile mai slabe (conform celor spuse mai înainte), dînd molecule de hidrocarburi cu duble legături şi radicali mai simpli. În acest fel, din radicalul mare rămîn pînă la urmă radicalii cei mai simpli şi deci mai rezistenţi (metil şi etil) care continuă reacţia în lanţ (prin ciocnirea de molecula hidrocarburii iniţiale, radicalii metil sau etil iau hidrogen de la aceasta şi formează molecula de metan sau etan; din molecula de hidrocarbură iniţială rămîne radicalul mare, cu care se petrec aceleaşi transformări ca mai sus).

Bilanţul hidrogenului, în acest proces, rezultă deci din fenomene de îmbogăţire în hidrogen a unei fracţiuni de moleculă (după ruperea ei), concomitent cu micşorarea proporţiei de hidrogen în cealaltă fracţiune, printr-o reacţie de tipul unei reacţii de disproporţionare, o reacţie de hidrogenare-dehidrogenare, în care o parte din molecule cedează hidrogen, în vreme ce altă parte se hidrogenează; se pierde însă hidrogen prin combinarea lui cu oxigenul, sulful, azotul din combinaţiile lor organice existente în gudron. Acestea se găsesc în foarte mică proporţie în uleiurile minerale, însă în proporţii sensibile în gudroanele de cărbune.

Din faptul că în procesele de cracare, pe de o parte, nu se poate evita formarea de cocs şi de hidrogen liber, iar pe de altă parte, hidrocarburile care

Scanned with OKEN Scanner

constituie benzinele sînt proporţional mai bogate în hidrogen decît hidrocarburile grele, rezultă că hidrogenul necesar transformării integrale în benzină nu se poate obţine numai prin reacţie. Se trage deci concluzia, confirmată şi de experienţă, că randamentele de benzină obţinute în procesul de cracare cresc cu conţinutul de hidrogen al materiei prime. Astfel, avînd în vedere că gudroanele primare ale cărbunilor au, în general, un conţinut mai mic de 10% hidrogen, rezultă că randamentul de benzină obţinută în urma cracării gudroanelor de semicarbonizare este foarte mic, şi anume circa 12% în greutate (v. şi diagrama din fig. 15). Din cauza conţinutului mic de hidrogen, benzinele produse din cracarea gudroanelor sînt de calitate inferioară: greu de rafinat, instabile, cu mare susceptibilitate pentru formare de gume. Gudroanele grele provenite din procesele de carbonizare la temperatură înaltă, fiind de natură aromatică, slab hidrogenate şi mai stabile din punct de vedere termic, sînt cu atît mai nepotrivite ca materie primă pentru cracare.

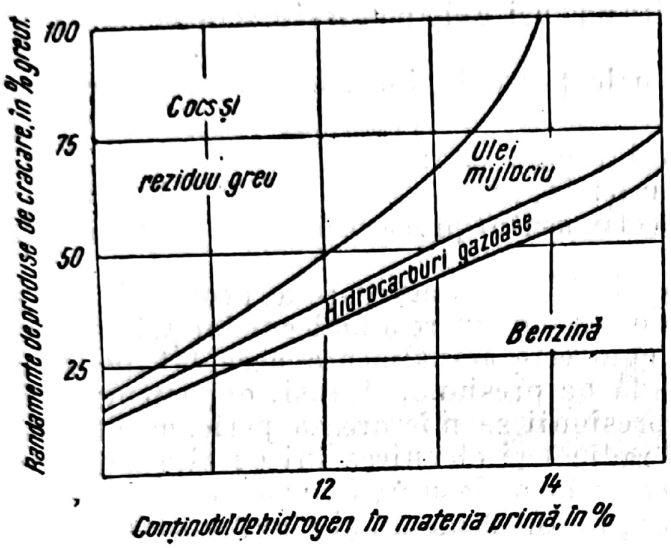


Fig. 15. Influenţa conţinutului de hidrogen al materiei prime asupra repartiţiei produselor de cracare.

β) **Hidrogenarea** gudroanelor primare contribuie în deosebită măsură la obţinerea randamentelor mai mari de benzină. Hidrogenul se adiţionează la duble şi triple legături carbon-carbon şi provoacă, uneori, ruperea legăturilor simple carbon-carbon.

Prin ruperea compuşilor aciclici rezultă molecule mai uşoare, iar prin ruperea ciclurilor naftenice se obţin hidrocarburile alifatice corespunzătoare. Despre comportarea naftenelor în condiţiile de hidrogenare se ştie că, în afară de reacţiile de descompunere propriu-zisă ale naftenelor cu cicluri de 5 şi de 6 atomi de carbon, cînd rezultă hidrocarburi alifatice saturate şi nesaturate, se produc reacţii de izomerizare ale naftenelor cu ciclul de 6 atomi de carbon, în naftene cu ciclul de 5 atomi de carbon, reacţii care pot avea loc în mai mare măsură în prezenţa unor anumiţi catalizatori. Compoziţia compuşilor rezultaţi depinde de reacţiile de descompunere şi de cele de izomerizare. Hidrocarburile naftenice cu mai multe cicluri condensate se pot transforma, în condiţiile reacţiei de hidrogenare, în naftene monociclice alchilate.

Olefinele inferioare dau prin adiţie de hidrogen parafinele corespunzătoare; în cazul olefinelor superioare, reacţia nu este cantitativă, astfel încît în fracţiunile grele de benzină de hidrogenare se mai găsesc hidrocarburi nesaturate.

Hidrocarburile aromatice se hidrogenează numai parţial, deoarece, la temperaturi înalte, echilibrul se deplasează spre dehidrogenarea naftenelor. Hidrocarburile aromatice polifenilice, în condiţiile proceselor de hidrogenare, dau hidrocarburi aromatice mononucleare (benzen şi derivaţi). Reacţia, destul de complicată, a fost schematizată de M.S. Nemţov (1938).

Sulful din compuşi se transformă în cele din urmă în hidrogen sulfurat, azotul se elimină ca amoniac şi oxigenul ca apă.

Scanned with OKEN Scanner

Mecanismul descompunerii la hidrogenarea destructivă este probabil diferit de mecanismul cracării termice; de exemplu, descompunerea în lanţ a parafinelor este puţin probabilă la hidrogenarea destructivă, rezultînd din aceasta o viteză de descompunere inferioară vitezei de cracare termică la aceeaşi temperatură; reacţia este accelerată prin cataliză.

Vitezele de reacţie şi condiţiile necesare de temperatură şi presiune depind de structura hidrocarburii respective, de natura şi poziţia substituenţilor din moleculă şi de natura catalizatorului. Astfel, viteza reacţiei de hidrogenare a olefinelor este cu atît mai mică, cu cît numărul substituenţilor din moleculă este mai mare; ea scade deci în ordinea: $RHC{=}CH_2 > RHC{=}CHR > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CR_2$.

Hidrocarburile aromatice, datorită stabilităţii nucleului aromatic, se hidrogenează cu viteze mai mici, respectiv necesită temperaturi mai ridicate sau catalizatori mai activi.

Mecanismul reacţiilor care au loc în cursul proceselor de hidrogenare este cel al proceselor de cataliză eterogene (adsorbţie activată, formare de hidruri instabile etc.).

Hidrogenarea directă a cărbunilor se face în două faze:

— în fază lichidă, cînd se obţin uleiuri mijlocii şi grele prin hidrogenarea catalitică a unei paste formată din praf de cărbune amestecat cu ulei greu produs în procesul de hidrogenare (care deci, se reciclează parţial),

— în fază vapori, cînd rezultă benzina, prin hidrogenarea uleiurilor de la faza lichidă.

Practic, s-a generalizat procesul şi, depinzînd de condiţiile locale şi de materia primă, se face eventual mai întîi o semicarbonizare, după care se hidrogenează în fază vapori, catalitic, numai gudroanele de la semicarbonizare. Hidrogenarea gudroanelor primare echivalează, ca proces, cu etapa „faza vapori" din procesele de hidrogenare directă a cărbunilor.

Principial, procesele de hidrogenare directă a cărbunilor şi, respectiv, a gudroanelor sînt strîns legate; în cele ce urmează se vor lua în considerare împreună. Se menţionează că hidrogenarea indirectă a cărbunilor, adică sinteza amestecurilor de hidrocarburi lichide din gazul de sinteză, este un capitol aparte legat de gazificarea cărbunilor.

Se poate afirma că o industrie de carburanţi sintetici, cînd este bazată pe cărbune, trebuie să aibă în vedere atît procedeul Fischer-Tropsch, cît şi hidrogenarea directă a cărbunilor. Cele două procedee sînt complementare[1]):

— *Procedeul „Fischer-Tropsch"* produce în special hidrocarburi parafinice liniare. El este potrivit pentru obţinerea combustibilului pentru motoare Diesel, obţinerea uleiurilor de uns şi a parafinei. Se poate obţine (cu randamente mici) o benzină cu cifra octanică 50—70.

— *Hidrogenarea sub presiune a cărbunilor* produce în special hidrocarburi aromatice. Benzina are cifra octanică de circa 80, ajungînd prin tratare cu tetraetil-plumb, la 90—95.

Costul combustibilului pentru motoare este aproape egal prin ambele procedee.

În 1912, Bergius, care urmărise întreitul scop: al realizării absorbţiei de hidrogen fără catalizatori, al convertirii practic complete a uleiurilor grele în benzină şi al obţinerii de benzine mai saturate decît cele obişnuite de cracare, brevetează metoda de hidrogenare directă a cărbunilor (huilă) fără catalizatori, iar în 1913 obţine un

1) Sherwood, Refiner, December 1949, p. 97.

Scanned with OKEN Scanner

patent pentru metoda de hidrogenare a uleiurilor și gudroanelor de cărbuni, fără catalizatori (cracare sub presiune de hidrogen).

Cele două uzine experimentale, instalate în Germania pentru a lucra după procedeul Bergius (la Rheinau, de 30 t cărbune pe zi, și la Dunsburg, de 100 t cărbune pe zi), au trebuit să renunțe. Produsele rezultate din aplicarea procedeului Bergius original erau bogate în sulf, oxigen, azot și conțineau în special hidrocarburi grele, cu volatilitate mică. Nu s-au putut realiza producții mai mari de hidrocarburi ușoare, nici prin variația condițiilor de lucru, nici prin hidrogenarea produselor.

În procesul Bergius de hidrogenare, reacția este prea lentă pentru a putea evita polimerizarea primelor produse ale disocierii. Chiar la presiuni ridicate, nu s-a putut realiza aceasta, fără catalizatori potriviți. Reacția de cracare și reacția de hidrogenare se realizează la viteze diferite. A fost deci necesar un factor de sincronizare, care a fost catalizatorul. Mecanismul reacției de hidrogenare, în sisteme eterogene, cînd se folosește hidrogen molecular în prezența catalizatorilor, este imperfect cunoscut.

Procedeele de hidrogenare pentru obținerea de uleiuri asemănătoare țițeiului natural, în special în vederea extragerii benzinei, au intrat într-o fază industrială, prin instalarea uzinelor de la Leuna (1927), care hidrogenau, direct, lignit în prezență de catalizatori (lucrări ce se urmăreau din 1924), trecînd apoi, în 1929, la hidrogenarea gudronului de lignit, apoi a uleiurilor brute naturale, pentru ca în 1932 să revină la hidrogenarea directă a cărbunilor.

Prin reacția catalizată se obțin calități superioare de benzină și randamente mai bune. Astfel, în vreme ce din reacția fără catalizatori conversiunea maximă a ajuns la 70%, cu catalizatori se realizează conversiuni de 95% (din lignit).

S-au făcut lucrări și s-au scos brevete, privind hidrogenarea cu catalizatori, pentru:

— uleiuri brute naturale sau fracțiunile lor;
— reziduuri asfaltice;
— gudroane din cărbune și din șisturi;
— cărbuni (afară de cărbuni slabi și antracitoși).

Diferite uzine produc astfel carburanți prin hidrogenarea huilelor și a gudroanelor de huilă, prin hidrogenarea cărbunilor bruni și a gudroanelor de cărbune brun (Germania, Anglia, U.R.S.S. etc.). M. G. Levi (Italia), cercetează comparativ:

— hidrogenarea directă a lignitului;
— hidrogenarea gudroanelor provenite prin carbonizarea lignitului, cînd rezultă: 38,14% greut. semicocs și 25,60% greut. gudron, avînd fracțiunile de mai jos:

pînă la 200°C	5%
200—250°C	22%
250—300°C	34,5%
>300°C	38,5%

Date privind produsele din cele două procese de hidrogenare, sînt date în tabela 25.

Concluziile ce s-ar putea trage din cifrele de mai sus, sînt depășite în prezent.

S-au întreprins cercetări în diferite țări (în special între anii 1935 și 1939) de diferiți cercetători (de exemplu, în U.R.S.S.: Altman L.S., Diner I.S., Mitkalev B. A., Nemțov M.S., Riskim M.I. și alții; în Anglia: Cowley C. M, King J. G., colectivele de la Fuel Research Board și alții; în Germania: Winter H., Free G., Mőnnig H. și alții; etc.). Rezultatele obținute din încercări cu diferiți catalizatori pentru hidrogenarea gudronului în faza lichidă (pentru hidrogenarea gudroanelor de temperatură înaltă este necesar să se lucreze în două faze: lichidă și vapori) sînt în general foarte asemănătoare cu rezul-

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 25. Produsele obţinute prin hidrogenarea directă a lignitului şi prin hidrogenarea gudroanelor

Caracteristici	Hidrogenarea directă a lignitului	Hidrogenarea gudroanelor
Apă, în % greut	19,25	4,2
Reziduu şi pierderi, în % greut.	31,15	—
Ulei, în % greut.	22,45	25,2
Distilare ulei, în % greut.:		
pînă la 200°C	3,7	19,8
200—250 °C	12	24,5
250—300 °C	11,8	9,5
> 300 °C	39	46

tatele privind hidrogenarea cărbunilor în faza lichidă; respectiv, procedeele de hidrogenare a gudroanelor de temperatură joasă, în faza vapori, sînt identice cu procedeele de hidrogenare a uleiului mediu provenit din hidrogenarea în faza lichidă a cărbunelui.

În fig. 16 se indică o schemă a procesului modern de hidrogenare a cărbunelui, în faza lichidă (cu catalizator de oxalat stanos sau iod), urmat de

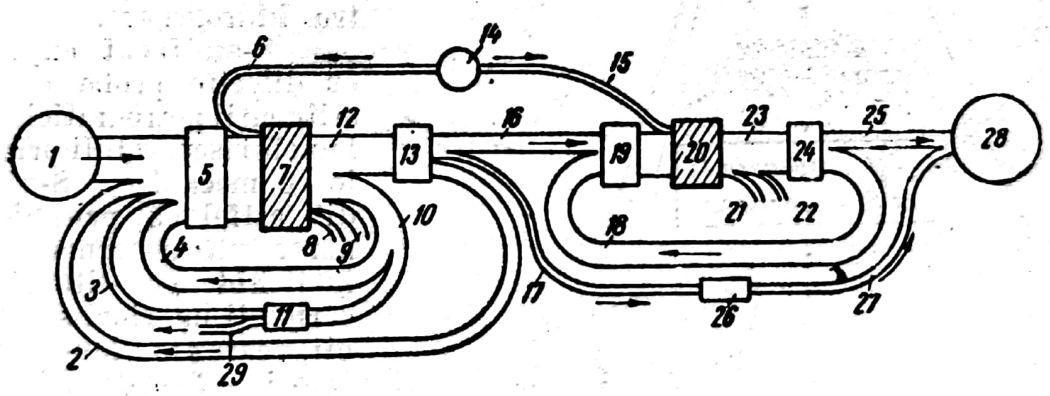


Fig. 16. Schema hidrogenării cărbunelui:
1 — cărbune curat; *2, 4* — ulei greu; *3* — ulei recuperat; *5* — prepararea pastei; *6, 15* — hidrogen; *7* — convertire „fază lichidă"; *8, 21* — ape; *9, 22* — gaze; *10* — scurgerea uleiului greu; *11* — recuperare de nămol; *12, 23* — ulei brut; *13, 24* — distilare; *14* — sursă de hidrogen; *16, 18* — ulei mediu; *17, 27* — benzina din „faza lichidă; *19* — injecţie; *20* — convertire „fază vapori"; *25* — carburant (distilare pînă la 200°C); *26* — tratarea benzinei; *28* — benzină finală; *29* — cocs.

hidrogenarea în faza de vapori (cu catalizator ce conţine, de obicei 10—30% sulfură de molibden sau de wolfram şi 70—90% oxid de aluminiu sau cărbune activ, sau sulfură de fier). Condiţiile de lucru sînt:

— pentru faza lichidă: temperatură: 400—480° C,
presiune: 250—700 at;
— pentru faza vapori: temperatură: 480—510°C,
presiune: 250—700 at.

În schema (fig. 17) [18] se indică un exemplu din care reiese variaţia compoziţiei elementare a materialului, prin hidrogenarea în două faze (îmbogăţirea în hidrogen).

În general, se hidrogenează cu mai multă uşurinţă cărbunii cu conţinut mare de bitumine (de exemplu, antracitul nu se hidrogenează), fiind în mai mare măsură constituiţi din combinaţii macromoleculare, la care hidrogenarea este favorizată de existenţa legăturilor carbon-hidrogen sau carbon-oxigen. I. B. Rapaport a comparat randamentul de benzină cu raportul dintre hidrogen şi carbon în cărbunele iniţial. (Se ştie că, în general, conţinutul de hidrogen din cărbune este într-o relaţie aproape liniară cu producţia de materii volatile). El a stabilit un grafic, din care rezultă că raportul $\frac{H}{C} \cdot 100 > 6{,}5$ caracterizează cărbunele potrivit pentru hidrogenare.

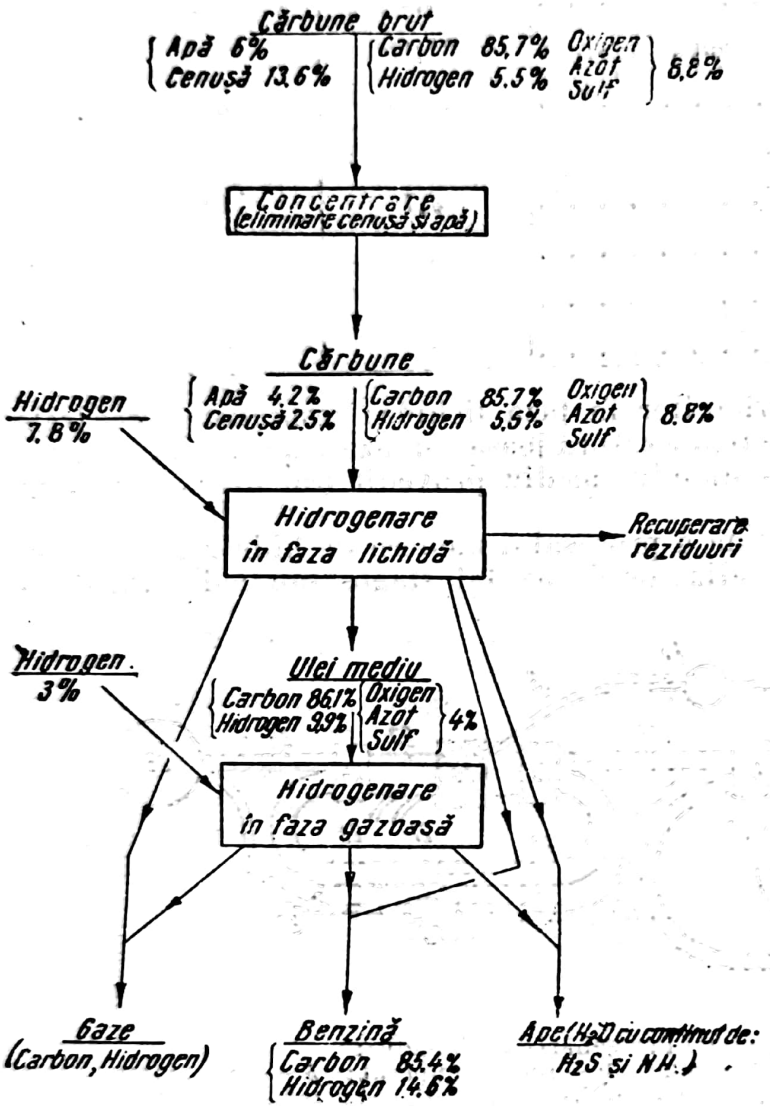


Fig. 17. Schema generală a unei hidrogenări în două faze.

S-au făcut experienţe cu diferite probe din constituenţii petrografici ai cărbunelui (separabili prin mijloace mecanice). S-a dovedit astfel că, prin hidrogenare, se transformă complet în lichide constituenţii din cărbunii inferiori sau mijlocii, care în lame subţiri (grosime 5—10 μ), la microscop, transmit lumina (sînt translucizi). Ei conţin de obicei sub 91% carbon şi alcătuiesc majoritatea huilelor şi cărbunilor inferiori. Toţi cărbunii cu mai mult de 91% carbon sînt opaci. Constituenţii opaci — fuzit şi durit (huilă mată) — conţin, respectiv, 70—95% şi 20—60% material rezistent la hidrogenare. Pînă în prezent, nu s-au făcut măsurători pentru precizări cantitative ale gradelor de „opacitate" ale diferiţilor constituenţi.

Transluciditatea scade repede cu cît creşte conţinutul de carbon. În general, cei mai mulţi cărbuni conţin mici proporţii de material opac inert (care nu reacţionează la hidrogenare). Fuzitul este cel mai opac (conţine cel mai mult carbon). La rîndul lui, el este constituit din circa 70—90% material foarte opac (denumit pe alocuri *fuzinit*), care este complet inert la hidrogenare, şi

10—30% material translucid, care este, cîteodată, aproape complet lichefiat prin hidrogenare.

Cărbunii lucioşi sînt, relativ, amestecuri omogene de vitrit (huilă strălucitoare) şi clarit (huilă semistrălucitoare), avînd de obicei mai puţin de 10% material complet opac. Pentru cărbunii mai eterogeni, conţinutul de carbon nu caracterizează integral cărbunele în privinţa reactivităţii chimice.

În concluzie, analiza petrografică este o metodă utilă, dar nu este decisivă. În general, sînt corecte indicaţiile după care un cărbune nu este potrivit pentru hidrogenare (adică se prevăd randamente foarte slabe).

Procesele de hidrogenare (destructivă) a

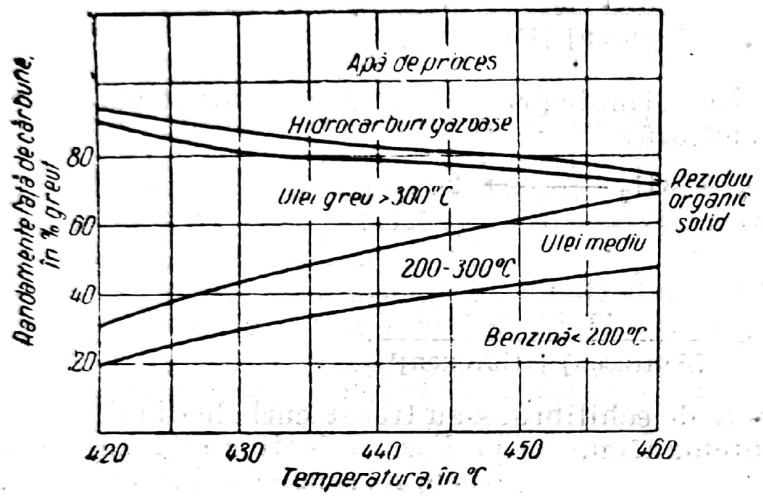


Fig. 18. Randamentele componenţilor obţinuţi în procesul de hidrogenare (în fază lichidă), în funcţie de temperatură.

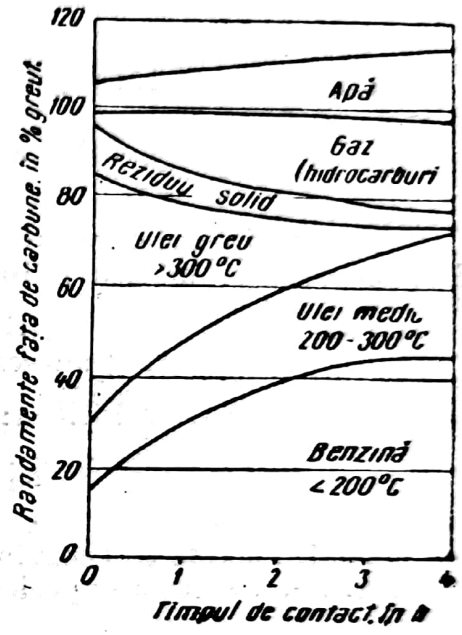


Fig. 19. Randamentele componenţilor obţinuţi în procesul de hidrogenare, în funcţie de timp (în faza lichidă), la temperatura de 400 °C.

cărbunilor şi gudroanelor sînt, în principiu, identice cu procesele de hidrogenare destructivă (cracare hidrogenantă) a reziduurilor grele petroliere; ele sînt influenţate cantitativ de următorii factori, care la rîndul lor sînt strîns legaţi între ei:

— temperatura de reacţie (temperaturile ridicate favorizînd formarea uleiurilor mijlocii în detrimentul uleiurilor grele, v. de exemplu, diagrama din fig. 18) şi timpul, în general (ca în orice proces de descompunere termică), în special timpul de contact cu catalizatorul (v. de exemplu, diagrama din fig. 19);

— presiunea de regim, ţinîndu-se seama că presiunile ridicate evită parţial procesele de dehidrogenare care se produc la temperaturi de peste 400° C;

— catalizatorul: natura, concentraţia şi starea lui de dispersare.

(v. mai departe pag. 748 „Procese de hidrogenare“).

Aceste corelaţii calitative se sprijină şi pe considerentele termodinamice şi cinetice de mai jos, admiţînd că reacţiile de hidrogenare se produc în următoarele trei cazuri:

I. Hidrocarburi olefinice hidrogenate la hidrocarburile parafinice respective:

$$\underset{\text{(hexen)}}{C_6H_{12}} + H_2 \longrightarrow \underset{\text{(}n\text{—hexan)}}{C_6H_{14}}$$

Constanta de echilibru:

$$K_1 = \frac{[\text{Hexan}]}{[\text{Hexen}]\,[\text{Hidrogen}]}.$$

Se observă că în ecuaţia de mai sus concentraţiile reactanţilor sînt reprezentate prin presiuni parţiale, în atmosfere.

II. Hidrocarburi aromatice hidrogenate la hidrocarburile naftenice respective:

$$\underset{\text{(benzen)}}{C_6H_6} + 3H_2 \longrightarrow \underset{\text{(ciclohexan)}}{C_6H_{12}}$$

Constanta de echilibru:

$$K_2 = \frac{[\text{Ciclohexan}]}{[\text{Benzen}]\,[\text{Hidrogen}]^3}.$$

III. Hidrocarburi aromatice obţinute prin hidrogenare destructivă, dintr-o hidrocarbură aromatică polinucleară:

$$\underset{\text{(antracen)}}{C_{14}H_{10}} + 3H_2 \longrightarrow \underset{\text{(toluen)}}{2C_7H_8}$$

Constanta de echilibru:

$$K_3 = \frac{[\text{Toluen}]^2}{[\text{Antracen}]\,[\text{Hidrogen}]^3}.$$

Pentru aceste trei constante de echilibru, s-au trasat curbele din diagrama din fig. 20. În urma experienţelor făcute şi pe baza valorilor ce rezultă din curbele K, reiese că, de exemplu, la 427° C, este posibil ca (în cazul reacţiei II), cea mai mare parte din benzen să fie saturată la o presiune de hidrogen de 50 at. La 527°C şi tot la 50 at presiune de hidrogen, se hidrogenează o cantitate mai mică; pentru hidrogenare la această temperatură sînt necesare presiuni mai mari. Din ecuaţia constantei de echilibru se observă că reacţia este foarte sensibilă la variaţiile presiunii parţiale a hidrogenului (aceasta intră în ecuaţie la puterea a treia).

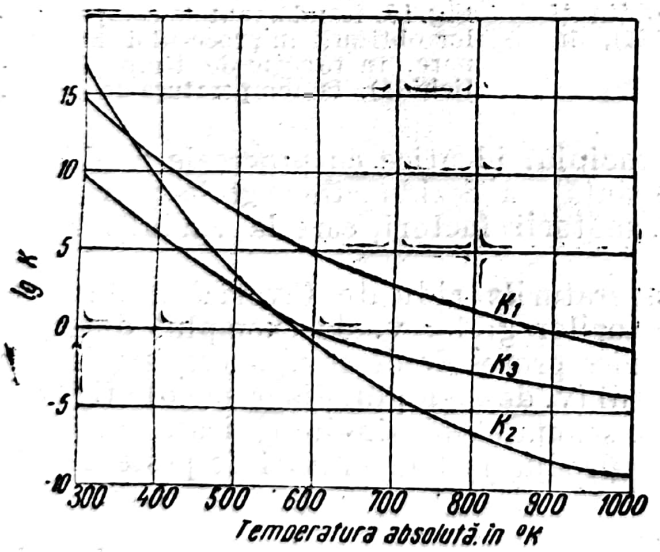


Fig. 20. Variaţia cu temperatura, a constantelor de echilibru K_1, K_2, K_3.

Pentru reacţiile I şi III, hidrogenarea se poate produce chiar la presiuni de hidrogen mai mici. Deci, în cazul acestor reacţii, o presiune ridicată de hidrogen are mai multă importanţă pentru mărirea vitezei de reacţie, decît pentru schimbarea compoziţiei de echilibru.

În general, la temperaturi mai mari de 200° C, toate hidrocarburile, în afară de metan, sînt termodinamic nestabile (constanta de echilibru a reacţiei de formare este mai mică decît 1); chiar metanul devine nestabil la tempera-

Scanned with OKEN Scanner

turi peste 550°C. Rezultă, deci, că în intervalul de temperatură al reacţiilor de hidrogenare, hidrocarburile tind să dea reacţii de disproporţionare pînă la carbon (cocs) şi metan.

Distribuţia produselor finale obţinute depinde de vitezele relative ale mai multor reacţii posibile.

În concluzie, presiunea ridicată de hidrogen favorizează reacţia de hidrogenare prin următoarele două efecte:

a) un efect termodinamic asupra stării de echilibru (prin gîtuirea reacţiei de formare a cocsului);

b) un efect cinetic, prin mărirea vitezei de hidrogenare.

Diferitele procedee, aplicate industrial, pot prezenta diferenţe de:

— flux (fie numai fază lichidă, fie numai fază vapori, fie ambele faze, în aceeaşi instalaţie, în serie);

— concepţia aparaturii, modul de construcţie, materialele folosite (aliaje speciale anticorosive);

— alegerea catalizatorilor şi, ca urmare, condiţiile de lucru.

Instalaţiile de prelucrare a cărbunilor, în privinţa organizării tehnologice a proceselor, sînt mai complicate decît instalaţiile de hidrogenare pentru reziduuri petroliere. Parţial, acest lucru este datorit şi stării solide a cărbunilor (de exemplu, necesitatea „separatorului cald", montat în circuitul instalaţiei pentru faza lichidă, imediat după convertizor; în separator se elimină toate produsele solide rămase nehidrogenate). Pentru ameliorarea procesului în această privinţă, se folosesc dizolvanţi din următoarele categorii de substanţe care realizează fie o veritabilă dizolvare, fie o dispersare coloidă a unei părţi din cărbune:

— dizolvanţi neutri (hidrocarburi din seria alifatică şi aromatică, compuşi cu oxigen, cu sulf sau cu clor);

— dizolvanţi cu caracter bazic (cu conţinut de azot, de exemplu piridină, anilină etc.)

— dizolvanţi cu caracter acid (în special fenoli).

Gudroanele primare, reprezentînd amestecuri din toate aceste tipuri de dizolvanţi, sînt în special indicate. Procesul de dizolvare se petrece la cald şi sub presiune de hidrogen.

S-a folosit de asemenea tetralină ca mediu de dispersie în procesele de hidrogenare, avînd în vedere că:

— este un dizolvant pentru unele părţi din cărbune;

— reduce viscozitatea materialului ce se hidrogenează;

— serveşte ca vehicul de hidrogen.

S-a stabilit că lichidele organice cu punct înalt de fierbere, moment electric şi constantă dielectrică mijlocii, sînt cele mai indicate.

Necesitatea de a realiza procesul în faza lichidă sau în faza vapori derivă din proprietăţile materiei prime. Materia primă săracă în hidrogen, grea, supusă hidrogenării la temperatură înaltă, este în fapt, supusă nu atît hidrogenării cît cracării, deoarece cu urcarea temperaturii viteza reacţiei de descompunere este mai mare decît viteza procesului de hidrogenare; ca rezultat, se formează cocs. Ridicarea temperaturii provoacă de asemenea depunerea cărbunelui din pastă, ceea ce produce cocsarea reactorului.

Hidrogenarea, spre deosebire de descompunerea termică, este un proces puternic exoterm. De exemplu, pentru:

— etilena hidrogenată la etan, $\Delta H = -32{,}55$ kcal/mol,

— butilena hidrogenată la butan, $\Delta H = -30{,}14$ kcal/mol,

— benzen hidrogenat la ciclohexan, $\Delta H = -49{,}8$ kcal/mol.

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, după datele lui C. Obreadcikov [10]:

în faza lichidă, $\Delta H = -400$ kcal pentru 1 kg cărbune,

în faza gazoasă, $\Delta H = -500$ kcal pentru 1 kg ulei mediu supus convertirii,

$\Delta H = -780 \ldots -1\,330$ kcal pentru 1 kg benzină (distilare 0—160°C),

$\Delta H = -10\,750 \ldots -15\,600$ kcal pentru 1 kg hidrogen combinat.

Benzina de hidrogenare catalitică este chimic mai stabilă decît benzina de cracare termică şi are o cifră octanică bună. Ea se caracterizează prin:

— conţinutul mai mare de hidrocarburi aromatice;
— conţinutul mai mic de hidrocarburi naftenice;
— ramificarea mult mai mare a scheletului hidrocarburilor parafinice;
— conţinutul mai mic de hidrocarburi nesaturate.

Fracţiunile grele de benzină au cifre octanice mai ridicate decît fracţiunile uşoare.

În tabela 26 [9] se dau ca exemplu caracteristicele unei benzine obţinute din fază lichidă şi a unei benzine din fază vapori (din doi cărbuni diferiţi).

Tabela 26. Caracteristicile unei benzine din fază lichidă şi a unei benzine din fază vapori

Caracteristici	Benzina din faza lichidă	Benzina din faza vapori
Densitate	0,740—0,745	0,734—0,738
Distilare:		
punct iniţial, în °C	35	35
35— 70°C, în %	20	19
70—100°C, în %	20	21
100—140°C, în %	15	35
140—160°C, în %	15	15
punct final, în °C	170	170
reziduu, în %	1	1
Cifra octanică	71—73	80

Se poate obţine, pe de altă parte, o fracţiune de benzină grea, carburant „de siguranţă" pentru aviaţie [10]:

Distilare	154—210°C
Cifra octanică	93

În tabela 27 [9] se arată un exemplu comparativ de compoziţie a benzinelor rezultate din faza lichidă a procesului de hidrogenare a cărbunelui (20% din totalul obţinut) şi din faza vapori (80% din total).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 27. Compoziţia benzinelor rezultate din fază lichidă a procesului de hidrogenare a cărbunelui şi din faza vapori

Caracteristici	Benzina din faza lichidă	Benzina din faza vapori
Indice de iod	16	2
Gume actuale, în mg/100 cm³	25	5
Cifra octanică	60	70—85
Hidrocarburi saturate, în %	48	45—30
Hidrocarburi olefinice, în %	12	—
Hidrocarburi aromatice, în %	40	55—70
Sulf, în %	<0,1	0,2

PROCESE DE PRELUCRARE

OPERAŢII PRELIMINARE

Acestea sînt, în general, procese simple aplicate gudroanelor rezultate direct din instalaţia de recuperare, necesare în ciclul de prelucrare a gudroanelor, oricare ar fi procesele care urmează, pentru a preîntîmpina neajunsuri în desfăşurarea acestor procese. Astfel, sînt necesare operaţii preliminare de purificare, pentru:

— eliminarea apei;
— îndepărtarea suspensiilor solide (nămol, cărbune).

Proporţiile de apă din gudron depind de tipul procesului de carbonizare (temperatură joasă sau înaltă), de felul încălzirii pentru semicarbonizare (cu gaze de spălare sau indirectă), de tipul şi eficacitatea agregatelor de recuperare. De exemplu, la semicarbonizarea cărbunelui brun, în cuptoare cu încălzire directă se obţine, după decantare, un gudron cu 1% apă şi cu 1,5—2,5% praf de cărbune [5].

α) **Separarea apei din gudron** este o problemă rezolvată diferit după tipul gudronului. Astfel, gudronul de temperatură joasă, pe de o parte, datorită naturii chimice, formează cu apa emulsii rezistente, iar pe de altă parte, datorită diferenţei mici de densitate, se separă mai greu de apă. Formarea de emulsii este legată de metoda folosită pentru recuperare: în condensatoarele statice sau în separatoarele cu şicane, de diverse tipuri (aparatele de şoc), nu se produc emulsii, în schimb acestea sînt inevitabile în aparatele rotative (dezintegratoare).

Eliminarea apei (deshidratarea) este necesară pentru a se evita unele neajunsuri, cum sînt: spumarea gudronului în instalaţiile de distilare, contrapresiunile ridicate la intrarea în cuptoarele tubulare de distilare (care funcţionează cu temperaturi de transfer corespunzătoare distilării fracţiunilor grele), precum şi durata prelungită de operaţie şi supradimensionarea instalaţiilor de distilare, deoarece trebuie inclusă suprafaţa de schimb necesară supraîncălzirii vaporilor de apă produşi. Din necesitatea acestei supraîncălziri a vaporilor de apă, prin încălzirea gudronului la temperaturile de distilare ale fracţiunilor grele cu care vaporii de apă se află în amestec, rezultă bilanţuri termice defavorabile. Conţinutul de apă admis de obicei pentru o corectă distilare (fracţionată)

Scanned with OKEN Scanner

ulterioară este de 0,5—1%; un conținut de apă mai mare de 1—2% poate produce neajunsuri în procesele de distilare.

Simpla decantare la cald se face în vase cilindrice verticale, avînd volume convenabile pentru a realiza o decantare în 48 ore, cu serpetine pentru abur indirect ce produc o încălzire pînă la 60°C, temperatură la care încă nu distilă uleiul ușor. În modul acesta, conținutul de apă al uleiului de semicarbonizare poate fi redus la 3—5%; printr-o centrifugare ulterioară acest conținut poate fi micșorat la 0,2—0,3%. Centrifugarea se aplică gudroanelor de temperatură joasă emulsionate, în aparatură semicontinuă, cu eliminarea periodică a reziduului solid. De obicei, nu este necesar să se supună centrifugării gudroanele de temperatură înaltă, la care numai o parte din apă este emulsionată.

Pentru înlesnirea separării fazelor — apoasă și uleioasă — în cazul gudroanelor de semicarbonizare, se poate recurge la dizolvarea de săruri în apă, iar pentru ruperea emulsiilor se adaugă apă rece.

Pentru evitarea neajunsurilor provocate de urmele de apă, se adaugă în anumite cazuri un solid poros, pentru reglarea fierberii.

Pentru a se ajunge la un conținut de apă acceptabil s-au mai preconizat:

— extracția selectivă cu dizolvanți (procedeu scump);

— separarea prin filtrare (pentru gudroanele grele);

— distilarea (eventual cu vapori supraîncălziți), procedeu modern, prin care se realizează în același timp: deshidratarea, fracționarea și rectificarea.

β) **Eliminarea suspensiilor solide** este necesară pentru preîntîmpinarea înfundării conductelor și aparatelor, deci evitarea opririlor dese pentru curățire.

Unul din procedeele de eliminare a suspensiilor de cărbune, împreună cu apa conținută și cu o parte din asfaltenele din gudron (îndepărtare necesară în special cînd materialul este destinat cracării, pentru micșorarea depunerilor de cocs, deci evitarea opririlor prea dese) este prerafinarea cu acid sulfuric. În acest fel se tratează, de exemplu, gudroanele de la semicarbonizarea cărbunilor bruni, care conțin multe asfaltene. Prerafinarea, asemănătoare tratărilor cu acid sulfuric ce se operează în industria petrolieră pentru deshidratare, se poate face cu un acid mai diluat (75%) și în proporții reduse. Astfel, de exemplu [5]:

Inainte de prerafinare

gudron de generatoare (cu 30—40% apă) . . .	100 părți
acid sulfuric	0,8 părți
Total . .	100,8 părți

După prerafinare

gudron purificat	54,3 părți
gudroane acide	10,4 părți
apă + pierderi	36,1 părți
Total . .	100,8 părți

Tratarea cu acid se face în agitatoare cu fund conic, prin agitare cu aer comprimat.

Cea mai mare parte din gudroanele acide se decantează într-o primă etapă; decantarea restului de gudroane acide fin dispersate se face într-un timp mai lung (circa 24 ore), într-un sistem de decantare suplimentar.

Un procedeu recent (Russell-Separator) [19] folosește pentru eliminarea suspensiilor solide din gudron o sită vibratoare avînd 1 500 vibrații pe minut,

Scanned with OKEN Scanner

o excentricitate de 4,5—5 mm şi ochiuri de 0,08 mm. Acest tip de sită poate prelucra pînă la 45 m³/h, la 70—80°C, pentru o suprafaţă de 0,6 m².

Procedeul cel mai mult folosit pentru eliminarea apei realizează aceasta prin evaporare.

Deshidratarea prin distilarea apei se poate face în instalaţii (continue sau discontinue), distincte de instalaţia de distilare a gudroanelor şi avînd încălzire proprie, sau în instalaţii anexe instalaţiei de distilare a gudroanelor. În acestea din urmă, încălzirea necesară deshidratării se poate face, parţial sau total, pe seama căldurii purtată de fracţiunile de gudron care distilă. Astfel de dispozitive de deshidratare au, de exemplu, cazanele de distilare (blazele). La acestea, căldura vaporilor ce părăsesc cazanul şi, eventual, aburul indirect introdus prin serpentine, fac preîncălzirea şi, în mare parte, deshidratarea gudronului cu care [5] se alimentează cazanul. În instalaţiile continue de distilare a gudroanelor, cu cuptoare tubulare (v. mai departe Procese de distilare şi rectificare), apa din gudronul brut se elimină împreună cu o parte din uleiul uşor. Încălzirea se face pînă la 150—170°C, în ţevile din secţia de convecţie a cuptorului, acesta fiind pasul *I*; pasul *II* (ţevile din secţia de radiaţie) este folosit pentru încălzirea finală pînă la 360°C a gudronului eliberat de apă şi ulei uşor.

Amestecul de vapori (apă + ulei uşor) şi lichid se destinde într-un evaporator. Vaporii sînt condensaţi şi cele două faze lichide (ulei uşor şi apă) sînt separate cu uşurinţă într-un separator obişnuit. Reziduul lichid de la fundul evaporatorului alimentează pasul *II* al cuptorului.

PROCESE DE DISTILARE ŞI RECTIFICARE

Procesele de distilare a gudroanelor, fie de temperatură joasă, fie de temperatură înaltă, ca şi ale uleiului uşor, sînt principial identice şi se desfăşoară în instalaţii asemănătoare celor folosite la procesele de distilare din industria petrolieră. Diferenţele tehnologice faţă de acestea, diferenţe din care decurg dimensionări diferite ale aparaturii şi moduri diferite de operaţie, provin din:

— intervalul de fierbere diferit al fracţiunilor a căror separare se urmăreşte;
— repartiţia procentuală a diferitelor fracţiuni;
— constituţia chimică a fracţiunilor, din care decurg caracteristicile fizice determinante ale procesului: curbele tensiunilor de vapori (puncte de fierbere în raport cu presiunea de regim), căldurile specifice etc.

În fig. 21 [9] se dau tensiunile de vapori ale fracţiunilor obişnuite din gudronul de temperatură înaltă, iar în fig. 22, tensiunile de vapori ale acelorași fracţiuni, avînd naftalina drept substanţă de referinţă.

Bibliografia este, în general, săracă în ceea ce priveşte studiul proprietăţilor termice ale produselor cocso-chimice. În 1953, I. L. Liplavk publică [20] rezultatele cercetărilor întreprinse asupra unor huile din U.R.S.S., gudroanele iniţiale care i-au servit ca material pentru cercetări avînd caracteristicele indicate în tabela 28.

Căldura specifică a fracţiunilor a fost determinată de autor cu ajutorul relaţiei:

$$\text{căldura specifică} = \frac{\text{conductibilitatea termică}}{\text{difuzivitatea termică} \times \text{greutatea specifică}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

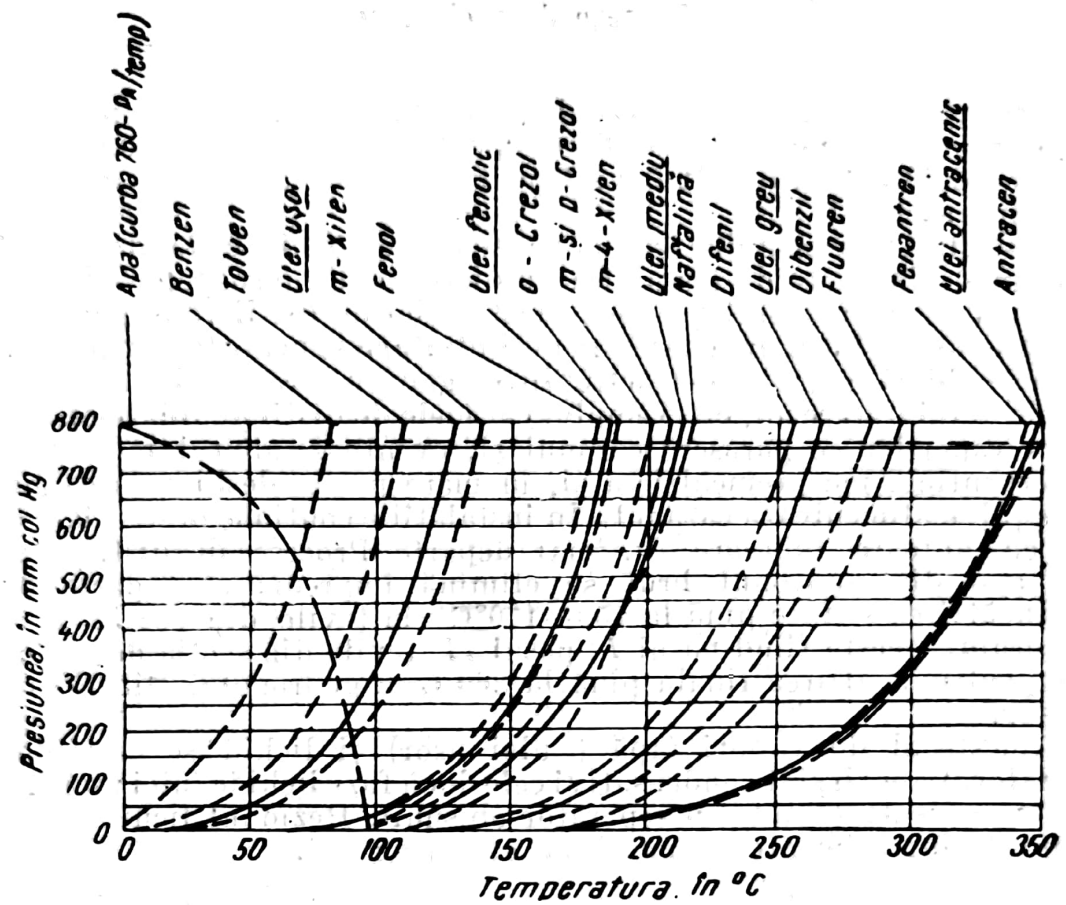


Fig. 21. Tensiunile de vapori ale fracțiunilor gudronului de temperatură înaltă.

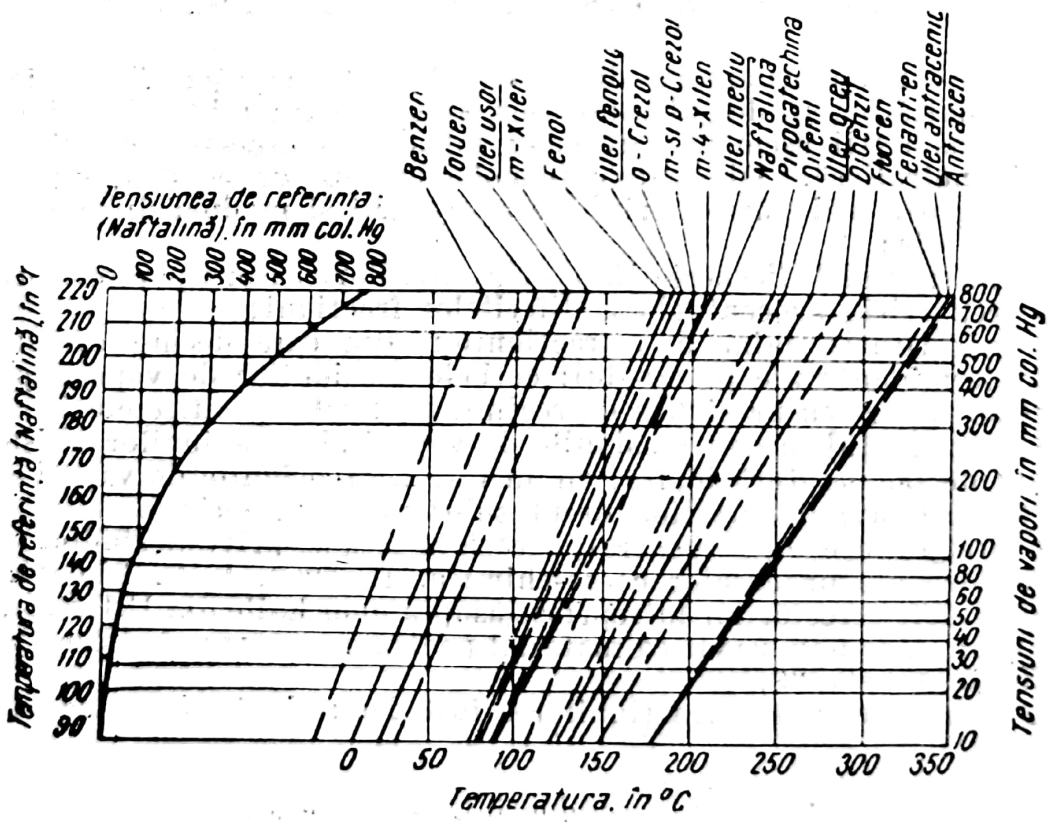


Fig. 22. Tensiunile de vapori ale fracțiunilor gudronului de temperatură înaltă, avînd naftalina drept substanță de referință.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 28. Caracteristicile unor gudroane de huile

Caracteristici	Cărbune de Kuznețk și Karaganda I	Cărbune de Kuznețk II	Cărbune de Kiselov III
Greutatea specifică la 20°C	1,2195	1,1859	1,1673
Carbon liber, în %	9,95	2,88	4,62
Umiditate, în %	3,9	3,7	1,6
Viscozitate la 100°, în cSt	0,799	0,149	0,082
Fracțiuni distilate, în %:			
0—170°C	urme	1,77	0,5
170—210°C	3,15	1,56	7,8
210—270°C	10,16	11,3	12,73
270—300°C	31,4	3,69	5,12
300—320°C	4,4	3,5	3,56
320—370°C	12,1	10,08	11,12
Smoală, în %	61,6	62,34	54,45
Pierderi, în %	1,55	2,86	3,12
Fenoli, în %	1,12	2,76	5,6
Baze, în %	2,2	1,8	1,6
Substanțe cristalizabile, în %	10,3	5,0	1,6

Pentru determinarea conductibilității termice și a difuzivității termice (creșterea temperaturii unității de volum, cînd căldura transmisă este egală cu conductibilitatea termică) I. L. Liplavk a folosit o metodă originală, decurgînd din folosirea unui flux termic nestaționar (cazul particular de „regim regulat"). A stabilit astfel o relație simplă pentru conductibilitatea termică în funcție de punctul de fierbere mediu al fracțiunii considerate (valabilă pentru oricare din gudroanele studiate):

$$\lg \lambda_{100°C} = -0{,}22 - 0{,}33 \lg t_m,$$

în care: $\lambda_{100°C}$ este conductibilitatea termică la 100° C, în kcal/m·h·grd;

t_m — punctul de fierbere mediu, în °C.

Pentru difuzivitatea termică (a, în m²/h) I. L. Liplavk a stabilit relații diferite pentru fiecare din gudroanele cercetate (și pe care le consideră tipuri de gudroane):

— pentru fracțiunile de gudron din cărbuni I:

$$a \cdot 10^4 = 0{,}00001\, t_m^2 - 0{,}0079\, t_m + 3{,}5;$$

Scanned with OKEN Scanner

— pentru fracţiunile de gudron din cărbuni II:

$$a \cdot 10^4 = 0{,}000011 t_m^2 - 0{,}009 t_m + 3{,}776;$$

— pentru fracţiunile de gudron din cărbuni III:

$$a \cdot 10^4 = 0{,}000009 t_m^2 - 0{,}0044 t_m + 3{,}287.$$

Cu ajutorul acestor relaţii se pot calcula căldurile specifice (la 100°C) indicate în tabela 29.

Tabela 29. Căldurile specifice calculate pentru fracţiunile de gudroane de cărbuni caracterizate în tabela 28

Fracţiunile	Căldura specifică, în kcal/kg·grd		
	Cărbune I	Cărbune II	Cărbune III
0 — 170°C	0,466	0,450	0,488
170 — 210°C	0,431	0,438	0,429
210 — 230°C	0,423	0,421	0,415
230 — 300°C	0,400	0,397	0,405
300 — 360°C	0,390	0,389	0,385

Pentru benzenul brut s-au obţinut următoarele valori mijlocii, pentru toate cele trei tipuri de gudroane:

conductibilitate termică	0.1471 — 0,1503 kcal/m·h·grd
căldura specifică	0,354 — 0,380 kcal/kg·grd

Cantităţile de fracţiuni obţinute prin distilare din gudroane depind substanţial de temperatura la care s-a făcut carbonizarea cărbunelui respectiv, aşa cum se vede în diagrama din fig. 23 pentru o huilă. În diagrama din fig. 24 se văd procentele (în greutate) ale fracţiunilor ce se obţin prin distilarea uleiului neutru al gudroanelor obţinute în experienţa de mai sus.

În tabela 30 [5] se dau cîteva caracteristici ale gudroanelor obţinute din carbonizarea huilei la diferite temperaturi.

În zona temperaturilor joase (semicarbonizare), repartiţia procentuală a fracţiunilor nu este deosebit de sensibilă faţă de diferenţele de temperatură. Ca exemplu se dă tabela 31, care conţine caracteristicile gudronului din procesele de semicarbonizare (în cuptoare cu încălzire internă) în cazul unui cărbune brun.

Separarea directă a diferitelor fracţiuni de gudron, prin condensarea fracţionată în cursul operaţiilor de degudronare a gazelor produse în procesul de carbonizare, a fost încercată încă din 1905. S-au obţinut astfel numeroase patente pentru procese diferite folosind acest sistem de fracţionare (Feld, Barett, Burstall, Fisher, Davidson, Purves, Umsted Chur). Aceste sisteme, deşi aplicate industrial, nu au fost larg utilizate.

Scanned with OKEN Scanner

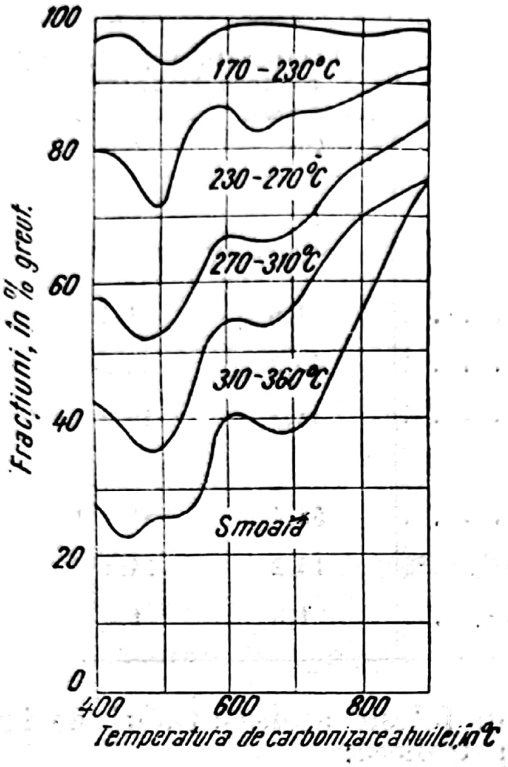


Fig. 23. Fracțiunile de gudron obținute la diferite temperaturi.

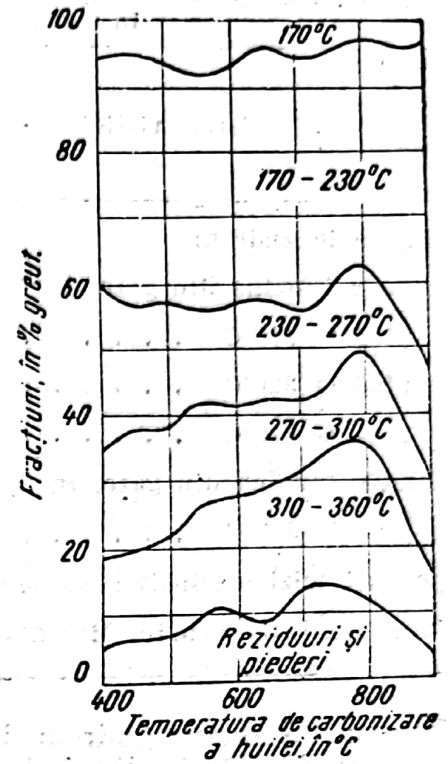


Fig. 24. Fracțiunile de ulei neutru, din gudroane, obținute la diferite temperaturi.

Tabela 30. Caracteristicile gudroanelor obținute din carbonizarea huilei la diferite temperaturi

Temperatura °C	Gudron, în % greut. (față de cărbune)	Greutatea specifică	Carbon liber, în % greut.	Substanțe acide, în % vol.	Substanțe bazice, în % vol.	Compoziția uleiului neutru, în % vol.		
						Olefine	Aromatice	Parafine și naftene
500	8,6	1,02	1,8	17,4	0,3	10,3	53,8	35,9
600	8,2	1,09	5	15,8	0,6	16,2	66,9	16,9
700	6,5	1,14	7,6	15,6	0,5	12,9	79,6	7,5
800	5,8	1,16	8,8	7,9	0,7	15,5	83,4	1,7
900	5	1,23	17	2,5	1,3	14,7	85,6	1,1
1 000	—	1,24	23,7	1,5	1,2	13,6	86,5	0,9
1 100	—	1,28	29,2	1,3	1	9,4	88,3	0,3

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 31. Caracteristicile unui gudron de semicarbonizare a unui cărbune brun în cuptoare cu încălzire internă

Caracteristici	Temperatura purtătorului de căldură la intrare, în °C		
	495	590	650
Fracţiunile de gudron:			
— exclusiv benzina din gaze, în %:			
pînă la 180°C	1,6	1,4	1,4
pînă la 320°C	45,3	44,5	43,8
pînă la 325°C	48,1	46,5	47,4
— inclusiv benzina din gaze, în %:			
pînă la 325°C	53,4	51,8	52
Componenţi acizi (exclusiv benzina din gaze), în %	15,2	14,8	14,5
Asfaltene (exclusiv benzina din gaze), în % . .	1,8	1,6	2,3

Pentru distilarea gudroanelor s-au folosit aceleaşi tipuri de instalaţii ca şi pentru distilările din industria petrolieră:

— blaze pentru procese discontinue (distilare diferenţială);

— baterii de blaze pentru procese continue;

— antrenări cu vapori de apă supraîncălziţi;

— instalaţii continue cu cuptoare tubulare şi coloane de fracţionare (distilare în echilibru).

Se folosesc, în general, sisteme continue cînd sînt de prelucrat cantităţi mari de gudroane de acelaşi tip şi cînd se urmăresc aceleaşi tipuri de fracţiuni (respectiv de smoală). Avantajele unui proces continuu de distilare a gudroanelor (în special cu cuptoare tubulare şi coloane de fracţionare) sînt:

— separarea mai completă şi fracţiuni mai înguste;

— simplificarea operaţiei şi posibilităţile de automatizare a controlului şi reglajului;

— sensibilitatea mai mare la compoziţia materiei prime;

— micşorarea costului prelucrării, prin realizarea de bilanţuri termice mai favorabile şi prin raţionalizări de flux; astfel [15], consumul de combustibil, în m^3 gaze de cocsărie, pentru prelucrarea unei tone de gudron anhidru, într-o instalaţie discontinuă (cu blază), este de două ori mai mare decît într-o instalaţie de distilare în sistem continuu, cu cuptor tubular şi coloană de fracţionare; de asemenea, consumul de abur (în tone) este de 4,2 ori mai mare, iar consumul de energie electrică (kWh) este de 7,3 ori mai mare;

— micşorarea pericolului de incendiu.

Pentru evitarea descompunerii termice a fracţiunilor grele în timpul distilării gudroanelor, ca şi în industria petrolieră, distilarea se conduce, în general, la temperaturi mai joase, folosindu-se procesele de antrenare cu vapori de apă (sau cu gaz inert) şi de distilare în vid (de exemplu la 7 mm col. Hg), mai ales pentru gudroanele de temperatură înaltă.

Un exemplu de fracţionări, după diferite scheme de lucru, pentru gudroane primare de huilă, este indicat în tabela 32 [9].

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 32. Fracţionarea unor gudroane primare de huilă după diferite scheme de lucru

Caracteristici	Distilare la presiune atmosferică pe cocs	Distilare la presiune atmosferică pe smoală	Distilare în vid pe smoală (temperatura finală 264°C)
Distilat pînă la 180°C (benzină), în % greut. . . .	10	8,6	—
Distilat peste 180°C (ulei de încălzire), % greut.	71,4	62,9	80,6
Greutate specifică	1,015	0,852	1,015
Conţinut de carbon, % greut.	83,64	83,71	83,57
Conţinut de hidrogen, în % greut.	8,42	8,37	8,58
Cenuşă, în % greut.	0,007	—	—
Apă, în % greut.	0,93	1,18	0,52
Cocs-Conradson, în % greut.	0,38	0,11	0,21
Conţinut de sulf, în % greut.	0,28	0,27	0,24
Parafină, în % greut.	2,04 (de 48°C)	1,92 (de 51°C)	1,48 (de 49°C)
Insolubile în benzină, în % greut. . . .	4,72	5,36	7,13
Insolubile în xilen, în % greut.	0,07	0,11	0,03
Ulei acid, în % vol.	40,9	41,5	42,1
Putere calorifică inferioară, în kcal/kg . . .	8 830	8 840	8 790
Putere calorifică superioară, în kcal/kg . . .	9 280	9 280	9 240
Cocs, în % greut.	18	—	—
Smoală (80 K.S.), în % greut.	—	26,6	19,4
Gaz şi pierderi, în % greut.	0,6	1,9	—

În mod obişnuit, fracţiunile se caracterizează indicîndu-se convenţional limitele de distilare la presiunea atmosferică; pentru gudronul de temperatură înaltă aceste limite sînt date în tabela 33.

Bineînţeles, gudronul poate fi fracţionat şi în alte limite de temperaturi, după necesităţile locale. Un exemplu de fracţiuni rezultate dintr-un gudron de huilă, de temperatură înaltă, fracţionarea făcîndu-se între alte temperaturi decît cele convenţionale, este dat în tabela 34 [9].

În general, prelucrarea gudroanelor implică şi următoarele operaţii anexe:

Smoala, reziduul de peste 360°C, poate fi prelucrată în continuare în diferite moduri:

1) supusă cocsificării, după măcinare şi amestecare cu cărbuni;
2) recirculată la distilarea gudronului;

Scanned with OKEN Scanner

3) utilizată la fabricarea asfalturilor cu diverse puncte de topire, prin suflare cu aer, după antrenarea ultimelor fracţiuni volatile, cu abur, în vid.

Smoala obţinută la Vasiova, ca reziduu de la distilarea gudroanelor, în proporţie de circa 22% faţă de gudronul supus operaţiei, are un punct de înmuiere de 75°C (KS).

Tabela 33. Limitele de distilare pentru fracţiunile unui gudron de temperatură înaltă

Fracţiune	Limite de distilare
Ulei uşor	pînă la 170°C
Ulei mediu	170—230°C
Ulei greu	230—270°C
Ulei antracenic . . .	270—360°C
Reziduu	>360°C

Tabela 34. Fracţiunile rezultate dintr-un gudron de huilă de temperatură înaltă, la alte temperaturi decît cele convenţionale

Fracţiunea	Cantitatea în %
0—200°C	3
200—250°C	12
250—300°C	15
300—350°C	12
350—400°C	16
400—480°C	22
Reziduu	20
Total . . .	100

Apele scurse de la instalaţiile de distilare a gudronului de temperatură înaltă (în care se găsesc fenoli, pînă la 8 g/l) vor trebui neapărat să fie defenolate, fie pentru obţinerea fenolilor, fie pentru a se realiza prescripţiile sanitare pentru apele reziduale.

Blazele de distilare cu fracţionare discontinuă — verticale sau orizontale — sînt încă utilizate în unele instalaţii vechi la separarea unor fracţiuni brute prin distilare simplă la presiune atmosferică. Durata totală de prelucrare a unei şarje, cînd se lucrează fără deflegmare şi cu gudroane bine deshidratate, este de 18—20 ore. În aceste cazuri, fracţiunile obţinute nu sînt separate net; de exemplu, fracţiunea 230—270°C conţine numai 70% fracţiune care fierbe efectiv între aceste temperaturi, restul aparţinînd fracţiunilor învecinate (fracţiunii mai uşoare şi celei mai grele). Este necesară o rectificare a acestor fracţiuni brute în blaze speciale, încălzite cu abur sau cu foc direct, prevăzute cu coloane (cu talere cu clopote sau umplute), în care se poate asigura o parte din condensat ca raţie de reflux. Blazele de rectificare sînt şi ele discontinue, fracţiunile preluîndu-se succesiv.

În instalaţia discontinuă de la Vasiova, de distilare în vid a gudronului, fluxul tehnologic este următorul:

Gudronul: groapă de gudron — pompă — rezervor — preîncălzitor (cu vaporii ce se ridică din blaza de distilare) — dehidrator (coloană cu talere, prin care cade gudronul) — blază de distilare (încălzit cu foc direct).

Vaporii ce ies din cazan: coloană (cu inele Rashig) — preîncălzitor (v. mai sus) — răcitor — condensator — recipient sub vid.

Instalaţia pentru distilare fracţionată a gudroanelor, la presiunea atmosferică, cu cuptor tubular şi coloană de fracţionare, este identică „pipe-still"-

urilor din industria petrolieră. La fel ca la acestea, se realizează recuperări de căldură introducîndu-se schimbătoare de căldură pentru preîncălzirea gudronului brut, pe seama vaporilor de la vîrful coloanei de fracţionare (nivel de temperatură scăzut, dar cantitate de căldură mare), precum şi pe seama reziduului de la fundul coloanei de fracţionare (nivel de temperatură ridicat).

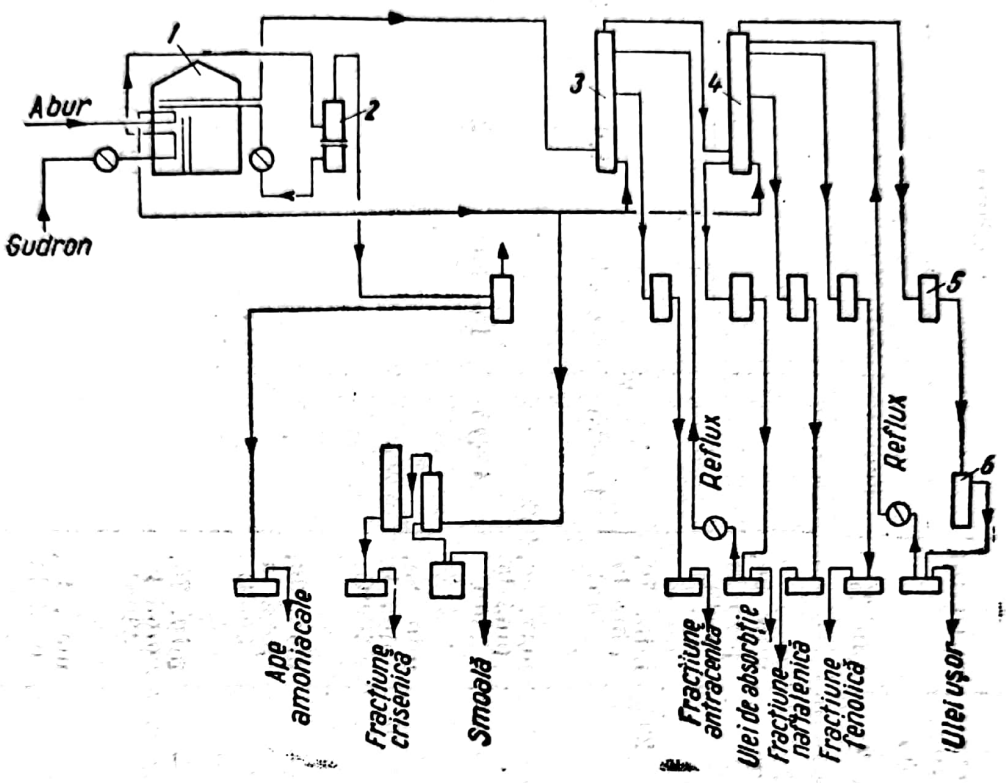


Fig. 25. Schema unei instalaţii pentru distilarea fracţionată a gudronului de temperatură înaltă:
1 — cuptor tubular; *2* — cameră de expansiune; *3* — coloană de fracţionare *I*; *4* — coloană de fracţionare *II*; *5* — răcitoare; *6* — separator.

În schema fig. 25 se dă, ca exemplu, o instalaţie pentru distilarea gudroanelor de temperatură înaltă, avînd două secţiuni în cuptorul tubular:

— secţie de convecţie, din care gudronul iese la 150—170°C;

— secţie de radiaţie, pe care gudronul, eliberat deja de apă şi de o parte din gudronul uşor, o părăseşte la 360—380°C.

Caracteristicile fracţiunilor obţinute la distilarea gudroanelor de cocserie (din huilă) sînt date în tabela 35 [5].

După cum se vede, limitele între care variază randamentele diferitelor fracţiuni, precum şi compoziţiile acestora, sînt foarte largi. Variaţia cantităţilor obţinute pentru fiecare fracţiune, din gudroane rezultate din carbonizarea la temperatură înaltă a huilei, în diferite tipuri de cuptoare, se vede în tabela 36.

Se observă şi aici că gudroanele obţinute din carbonizarea în retorte verticale continue au un caracter pronunţat de gudroane de temperatură joasă (şi sînt de natură parafinoasă).

Cînd se face antrenarea cu abur, temperatura la care distilă hidrocarbura respectivă se poate evalua după diagrama din fig. 22, la intersecţia curbei

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 35. Caracteristicile fracțiunilor obținute la distilarea gudroanelor de cocsărie

Fracțiunea	Cantitatea medie obținută, în %	Greutatea specifică la 20°C	Interval de fierbere, în °C	Distilatul, în %	Conținutul, în %				
					Fenoli	Naftalină	Antracen	Baze	Observații
Ulei ușor + apă . . .	5—7	max. 0,98	—	min. 50, pînă la 180°C	—	—	—	—	Restul se consideră ulei neutru
Ulei mediu	3	max. 1,042	170—230	min. 70, pînă la 230°C	10—25	30—45	1,0	3—5	
Ulei greu	10	max. 1,07	230—280	max. 30, pînă la 230°C	4—15	15—30	2	2—4	
				min. 85, pînă la 300°C	—	—	—	—	
Ulei antracenic I . .	3	max. 1,15	—	max. 30, pînă la 300°C	2	1,5			
Ulei antracenic II . .	18	max. 1,15	—	min. 75, pînă la 360°C			12—35	2,4	
				max. 15, pînă la 300°C					

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 36. Fracţiunile rezultate din gudroane de carbonizare la temperatură înaltă a huilei în diferite tipuri de cuptoare

Fracţiuni	Cuptoare verticale continue	Retorte orizontale	Celulă de cuptor de cocs, strîmtă
Gudron, în l/t cărbune	68,3	30,8	27,7
Greutatea specifică a gudronului	1,075	1,180	—
Benzină, în l/t cărbune	93,7	27,7	9,2
Ulei uşor, în l/t cărbune	138,5	92,3	105,2
Ulei mediu, în l/t cărbune	100,2	92,3	42,5
Ulei greu, în l/t cărbune	161,6	92,2	7,4
Smoală, în kg	501,55	704,9	807

tensiunilor de vapori a compusului considerat, cu curba valorilor (760 mm col. mercur minus presiunea parţială a apei).

Aplicînd relaţia

$$\frac{A}{H} = \frac{18 \cdot p_A}{M_H \cdot p_H},$$

în care: A este greutatea apei ce se introduce ca abur pentru antrenare;

H — greutatea hidrocarburii ce trebuie antrenată;
18 — greutatea moleculară a apei;
p_A — presiunea parţială a apei;
M_H — greutatea moleculară a hidrocarburii;
p_H — presiunea parţială a hidrocarburii;
$p_A + p_H$ — presiunea de regim (presiunea totală pe sistem),

se obţin, pentru procesul la presiune atmosferică de exemplu, rezultatele indicate în tabela 37.

Din cele de mai sus se observă, de asemenea, că:

— consumul de abur creşte pe măsură ce scade volatilitatea substanţei cu care se lucrează. (De exemplu, pentru antracen, la presiunea atmosferică,

Tabela 37. Calcularea raportului $\frac{A}{H}$ pentru diferiţi compuşi

Compusul	Punctul de fierbere, în °C	Punctul de fierbere amestec, în °C	$\frac{A}{H}$
Benzen	80,09	71	0,11
Toluen	110,8	85	0,26
Xilen (*m*- şi *p*-)	139,3	90	0,57

Scanned with OKEN Scanner

vaporii de amestec conţin 3,75 kg vapori de apă pentru 1 kg hidrocarburi, la 200°C, în vreme ce pentru hidrocarburile aromatice din tabela 37, proporţia de apă este cu mult mai mică);

— consumul de abur scade cu ridicarea temperaturii (datorită creşterii tensiunii de vapori a hidrocarburii);

— consumul de abur scade cu scăderea presiunii de regim.

Astfel, în instalaţia de distilare sub vid şi cu abur Abderhalden, gudronul intră continuu în blaza în care se introduce abur; amestecul de vapori trece într-o coloană de fracţionare.

Pentru prelucrarea uleiului uşor, fie că este obţinut ca fracţiune din gudron, prin distilarea acestuia, fie că este captat direct din gaze, se poate realiza în linii mari aceeaşi succesiune de operaţii. Astfel, după prima distilare în care se scot fracţiunile: benzen brut, toluen brut, xilen brut şi reziduu, urmează îmbogăţirea acestora în produsul respectiv prin diferite metode (rectificare sau tratamente chimice speciale), după gradul de puritate pe care îl are produsul obţinut în această primă fracţionare şi după calităţile ce se cer produsului finit.

Procentele de fracţiuni, obţinute prin prelucrarea uleiului uşor, sînt determinate, între limite destul de largi, de condiţiile (aparatură şi mod de încălzire) în care s-a desfăşurat procesul de carbonizare. În tabela 38 [5] se

Tabela 38. Componenţii aromatici obţinuţi din uleiul uşor rezultat în procese de carbonizare la temperaturi înalte, în diferite tipuri de cuptoare

Tipul cuptorului	Benzen brut, în %	Toluen brut, în %	Xilen brut, în %
Cuptoare de şamotă, cu încălzire lentă	51—54	22—25	6—8
Cuptoare de silica, cu încălzire rapidă	69	18—19	2—3,5
Cuptoare cu supraîncălzirea spaţiului de sub boltă	76	14	1

dă un exemplu de repartiţie a diverşilor componenţi aromatici în uleiul uşor, captat de la procese de carbonizare la temperatură înaltă, în cuptoare de diferite tipuri şi construite din diferite materiale.

Pentru distilarea fracţionată a amestecului de benzen-toluen-xilen s-a calculat (pentru studiu) un sistem de fracţionare [7] pentru un ulei uşor, avînd concentraţiile: 10% mol. xilen, 30% mol. toluen, 60% mol. benzen. Fracţionarea necesită, conform calculului, o coloană cu 16 talere teoretice pentru o raţie de reflux egală cu 2. Calculul s-a făcut pentru a obţine, final, ca produs de vîrf, benzen conţinînd 0,5% mol. toluen (maximum), şi un reziduu cu maximum 0,5% mol. benzen. În tabela 39 se arată compoziţia unei fracţiuni de benzen brut, obţinut dintr-o primă fracţionare a uleiului uşor.

În fig. 26 se arată schema de funcţionare a unei instalaţii pentru prelucrarea continuă a uleiului uşor (instalaţia „Carnegie Illinois Steel Corporation", una dintre cele mai mari din lume[1]).

[1]) După World Petroleum 11, Nr. 11 (1940).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 39. Compoziţia unei fracţiuni de benzen brut obţinut dintr-o primă fracţionare a unui ulei uşor

Componenţi	%
Benzen	94,30
Tiofen (0,2 — 0,5%)	0,35
Hidrocarburi saturate (pînă la 2%)	0,35
Hidrocarburi nesaturate, în special monoolefine, hexen, hepten şi ciclohexen (între 3 şi 7%)	5,00
Total	100,00

Instalaţia constă din opt baterii de distilare, compuse din coloană cu refierbător, condensatoare — răcitoare şi pompele de reflux; se lucrează în două secţii: trei coloane pentru produse brute şi cinci, pentru produse pure. Capacitatea de prelucrare a uleiului uşor este de 19—23 m³/h.

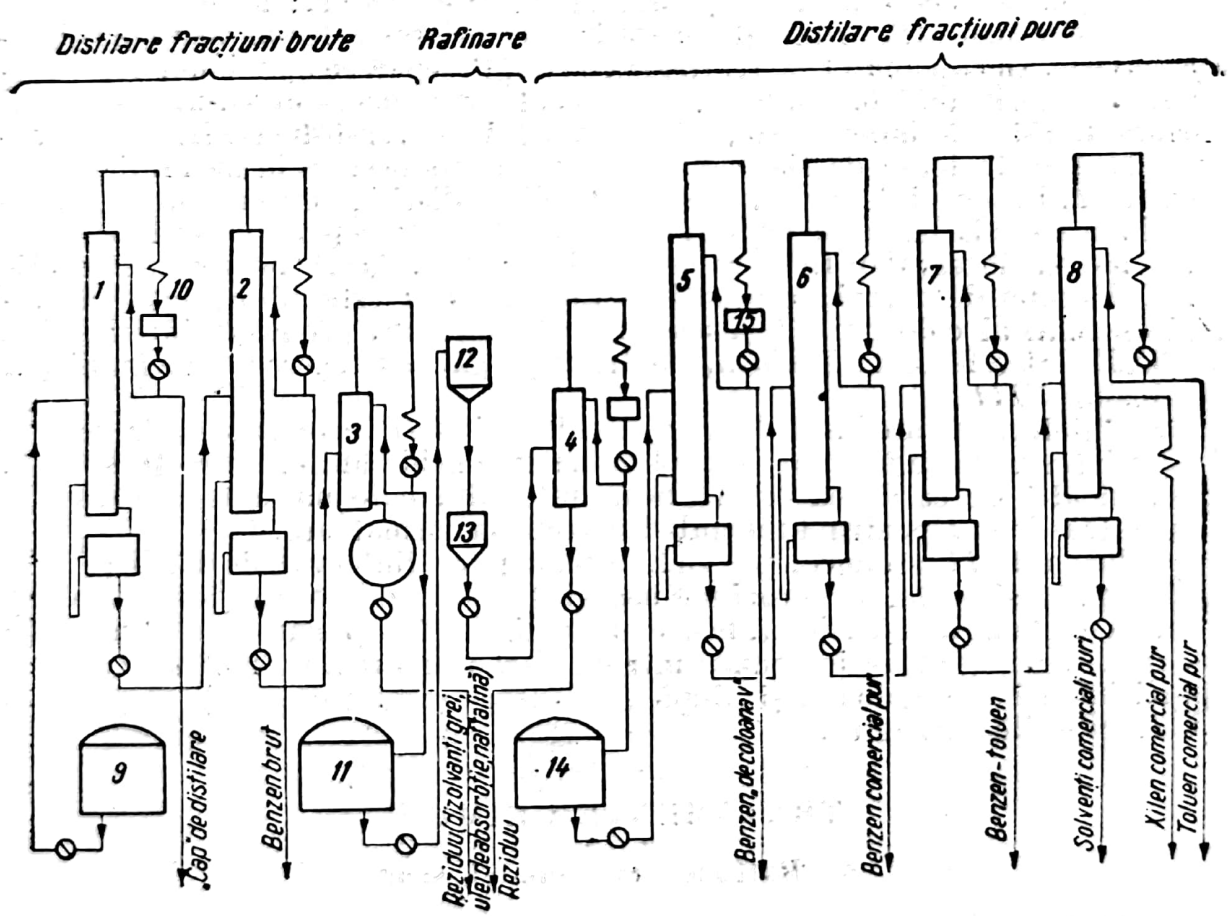


Fig. 26. Schema unei instalaţii pentru prelucrarea continuă a uleiului uşor: *1* — coloana *I*; *2* — coloana *II*; *3* — coloana *III*; *4* — coloana *IV*; *5* — coloana *V*; *6* — coloana *VI*; *7* — coloana *VII*; *8* — coloana *VIII*; *9* — rezervor de ulei uşor; *10* — condensator-răcitor; *11* — vas colector pentru fracţiunea brută benzen-toluen-xilen; *12* — agitator pentru acid; *13* — decantor pentru leşie; *14* — vas colector pentru fracţiunea rafinată benzen-toluen-xilen; *15* — separator.

Scanned with OKEN Scanner

În prima secţie se obţine un „cap" (frunte) de distilare, apoi o fracţiune de benzen brut, după care urmează o fracţiune largă ce conţine benzen-toluen-xileni, şi, în sfîrşit, o fracţiune de reziduu care constă din dizolvanţi cu puncte de fierbere ridicate, ulei de spălare (folosit pentru absorţia uleiului uşor în instalaţia de captare) şi naftalină. Acest reziduu este distilat (într-o blază cu funcţionare discontinuă) pentru recuperarea dizolvanţilor grei. Fracţiunea de benzen-toluen-xileni este tratată cu acid sulfuric şi sodă în modul obişnuit, apoi intră în secţia de produse pure. În această secţie, cele cinci baterii de distilare produc fracţiunile de benzen pur, toluen pur şi xilen pur (comerciale). Produsul de vîrf de la coloana *I* este reintrodus în conductele de gaze (şi dus eventual la ars). Produsul de fund este fracţionat, în coloana *II*, într-un produs de vîrf — benzen brut — ce va fi folosit drept carburant pentru motoare, cu inhibitori şi produsul de fund, care intră în coloana *III*. Aici se separă într-un distilat de vîrf compus numai din benzen-toluen-xileni, şi un reziduu, a cărui prelucrare se continuă într-o instalaţie anexă discontinuă. Produsul de vîrf de la coloana *III* este rafinat cu acid şi sodă într-o secţie de rafinare, care reprezintă, faţă de întregul instalaţiei, o treaptă de discontinuitate, de unde urmează să intre în secţia de produse pure. Se remarcă faptul că cele trei baterii de distilare pentru produsele brute pot fi conduse în aşa mod, încît fracţiunile scoase să fie separate în diferite moduri; în consecinţă, se poate adopta şi o altă ordine de operaţie a celor trei coloane decît cea indicată mai sus. În coloana *IV* se realizează o simplă separare a reziduurilor nevolatile, polimerizate, conţinute în amestecul de benzen-toluen-xileni. Rolul coloanei *V* este să îndepărteze, din amestecul benzen-toluen-xileni, componenţii cu puncte joase de fierbere, înainte de producerea benzenului pur în coloana *VI*. Produsul de vîrf al acestei baterii de distilare este necorosiv (verificat după metoda lamei de cupru). În coloana *VI* se separă la vîrf benzenul pur, avînd un interval de fierbere de maximum 1°C. Acest benzen are reacţie neutră şi proba de coroziune negativă. Coloana *VII* este alimentată cu produsul de fund al coloanei *VI* şi are rolul de a separa produsul intermediar, care fierbe între benzen şi toluen, pentru a pregăti extragerea toluenului pur în coloana *VIII*.

Se înţelege că produsul de vîrf al coloanei *VII* este supus, în ceea ce priveşte intervalul de fierbere, unor fluctuaţii considerabile, între 10 şi 30°C, depinzînd atît de calitatea cerută benzenului din coloana anterioară, cît şi de calitatea dorită pentru toluenul din coloana următoare.

Coloana *VIII* produce, pe vîrf, toluen pur (interval de fierbere 1°C, reacţia neutră şi proba de coroziune negativă) şi lateral, o fracţiune de xilen.

În ţară la noi, la Vasiova, benzenul se distilă fracţionat, într-o instalaţie discontinuă. Benzenul se introduce într-un fierbător tubular, încălzit cu abur. Vaporii intră într-o coloană şi, după condensare (răcire cu apă), se prind pe rînd fracţiunile distilate.

TRATAMENTE CHIMICE

a) Rafinare cu acid şi sodă

Purificarea diverselor fracţiuni sau compuşi izolaţi se realizează prin rafinare. Există diferite posibilităţi de rafinare:

— *rafinare pe cale fizică*: dizolvare selectivă, filtrare selectivă, adsorbţie; aceste procedee, puse la punct în special în industria petrolieră, lasă nealterate uleiurile neutre.

Scanned with OKEN Scanner

— *rafinare pe cale chimică*, prin diverse tratamente chimice, acționînd fie asupra compusului care este urmărit, fie asupra compușilor a căror eliminare este necesară. Un procedeu clasic este tratarea cu acid sulfuric, urmată de spălare cu apă și tratare cu hidroxid de sodiu.

Rafinarea cu acid sulfuric și sodă se poate aplica, similar procesului respectiv din industria petrolieră, oricăror fracțiuni cu compoziție asemănătoare fracțiunilor petroliere, ca de exemplu fracțiunilor de gudroane de temperatură joasă sau de temperatură înaltă, precum și fracțiunilor din uleiul ușor. Prin rectificare, urmată de rafinare cu acid și sodă, sau prin adăugare de inhibitori, poate fi înlăturată nestabilitatea fracțiunii de benzen brut, de exemplu colorarea în brun și formarea de gume (datorită polimerizării diolefinelor prezente, în special în fracțiunile ce distilă între 80 și 125°C); se separă fracțiunile mai sensibile la reacție și, în același timp, se elimină unele combinații cu sulf.

Rafinarea cu acid sulfuric și sodă, se face în vase cu agitare mecanică, cu turbină așezată coaxial cu vasul, la fund, sau mai sus. Pierderile totale sînt de 10—25%.

Se realizează astfel un carburant stabil și necorosiv.

Atît operațiile tehnologice în procesele de rafinare, cît și aparatura, sînt asemănătoare proceselor analoge din industria petrolieră.

La benzenul pentru motoare, pentru a realiza specificațiile cerute în privința tratării cu acid, se îndepărtează unele hidrocarburi nesaturate valoroase (de exemplu, monoolefine cu cifră octanică ridicată). Pe de altă parte, randamentul motorului, cînd se întrebuințează carburanții cu adaos de benzen, este mai mare decît cel indicat de cifra octanică.

În prezent, la fabricarea carburanților pe bază de benzen se utilizează mult aditivii de natură fenolică pentru a inhiba fenomenele de autooxidare; în felul acesta, procedeele de rafinare cu acid se aplică pe scară cu mult mai restrînsă.

Cînd adaosul de inhibitor nu este suficient pentru a se realiza specificațiile de culoare ale benzenului pentru motoare, nici după trecere de cîteva zile, se face o ușoară tratare cu acid (tratare cu acid sulfuric — spălare cu apă — tratare cu leșie — spălare cu apă).

Tratarea cu acid se poate face discontinuu sau continuu. Operația continuă se poate realiza, la rîndul ei, fie în mai multe unități, fiecare lucrînd discontinuu, însă realizîndu-se continuitatea în ansamblu, fie cu centrifuge pentru eliminarea neîntreruptă a gudroanelor acide.

Acestea sînt constituite din *excesul de acid*, din *produsele de reacție* cu acidul, ale materialului brut, și din *materialul brut* (de exemplu, benzenul) antrenat, inclus.

Tratarea cu acid are două mari dezavantaje:

— lipsa de selectivitate (tratarea este însoțită de o oarecare sulfonare a aromaticelor, precum și de eliminarea unor hidrocarburi nesaturate prețioase);

— formarea unor gudroane acide ce nu pot fi valorificate.

Remedierea acestor două neajunsuri se poate face prin:

a) tratări preliminare cu acid, cînd se recuperează piridina și omologii ei;

b) tratarea cu acid, pentru rafinare, care se poate realiza în diferite moduri, astfel: s-a variat concentrația acidului cu care se rafinează, procentele de acid adăugat, precum și condițiile de lucru (de exemplu, în procedeul Mailhe, benzenul în stare de vapori se tratează cu acid sulfuric diluat); s-a făcut tratarea în fază lichidă, cu acid sulfuric, la rece sau la cald; s-au studiat.

Scanned with OKEN Scanner

apoi diferiți compuși cu care s-a amestecat acidul sulfuric, sau au urmat acestuia, ca: agenți de halogenare, fenoxid de sodiu apos, ape fenolice, uleiuri fenolice emulsionate în apă, acid fosforic, naftalină, clorură de aluminiu;

c) valorificarea gudroanelor acide, în afară de arderea lor, regenerînd acidul sulfuric prin diverse mijloace (spălare, captarea bioxidului de sulf dezvoltat la ardere și convertirea în trioxid de sulf etc).

Consumul de acid, la rafinarea benzenului, este de circa 0,1% H_2SO_4 (de 66° Bé), iar consumul de alcalii este de ordinul a 0,015—0,030% NaOH.

Reacțiile chimice în tratarea cu acid sînt numeroase și destul de complicate:

— oxidarea compușilor cu sulf;

— formarea de esteri cu unele hidrocarburi nesaturate și formarea de săruri cu substanțele bazice cu azot;

— polimerizarea hidrocarburilor nesaturate;

— sulfonarea hidrocarburilor aromatice;

— condensarea unor hidrocarburi aromatice cu unele hidrocarburi nesaturate;

— oxidarea unor hidrocarburi nestabile.

b) Procedee diverse pentru rafinarea benzenului

Pentru îndepărtarea compușilor nedoriți din unele fracțiuni, ca și pentru extragerea și izolarea compușilor ce se urmăresc, se folosesc procese determinate de natura și concentrațiile compușilor respectivi. De exemplu, în cazul rafinării benzenului, procesele sînt complicate din cauza prezenței compușilor cu sulf. Cînd este prezent puțin sulf, el se poate elimina prin adăugare de 0,25—0,50% $Ca(OH)_2$ în gudronul brut, înainte de distilare; hidrogenul sulfurat se fixează ca sulfură de calciu. Cînd este prezent mult sulf (cazul ligniților și șisturilor) se folosesc procedee speciale. De exemplu, după procedeul FINALENS, gazul se tratează în coloană umplută, în contracurent, cu soluție de tioxiarseniat de amoniu. Prezența oxigenului în gazele de pirogenare provoacă formarea unui depozit de sulf în umplutura coloanei, împiedicînd circulația. Soluția de tioxiarseniat se regenerează prin barbotare cu aer, cînd se precipită sulful.

Pentru obținerea din benzen brut a unui carburant pentru motoare, stabil și necorosiv, se folosesc în afară de procedeul de rafinare cu acid sulfuric și sodă, următoarele procedee:

a) o x i d a r e cu aer sau oxigen la temperaturi diferite, între 80 și 600°C și sub presiuni diferite, fără catalizatori sau în prezența oxidului de vanadiu, oxidare electrolitică sau, în sfîrșit, tratare cu oxidanți energici, de exemplu: clorură ferică anhidră, bicromat de sodiu (procedeul GERME), sulfat feric (procedeul INSTILL), permanganat de potasiu, litargă, persulfați, apă oxigenată și peracizi organici, care atacă în special compușii cu sulf;

b) p o l i m e r i z a r e a prin agenți: halogeni, acizi halogenhidrici (de exemplu, soluția alcoolică de acid clorhidric, acid clorhidric gazos în prezență de Cu, Zn, Fe, acid fluorhidric 3—4%), fluoruri (de exemplu, fluorura de bor, recuperabilă), cloruri (de exemplu, clorură de aluminiu) etc.;

c) h i d r o g e n a r e, propusă pentru benzenul cu conținut mare de sulf; se lucrează, de exemplu, la 20 at și 350°C, în prezența unui catalizator de sulfură de molibden. (În numeroasele procedee ce s-au patentat s-au propus drept catalizatori, oxizi și sulfuri ale metalelor din grupa a VI-a a tabloului lui Mendeleiev, astfel: compuși de vanadiu, reniu, mangan, zinc, calciu, alu-

Scanned with OKEN Scanner

miniu, cobalt; catalizatorii de nichel sînt cu uşurinţă otrăviţi de tiofen). Pierderile de rafinare sînt de ordinul a 3%, iar cifra octanică scade cu circa 2% (de exemplu, de la 105 la 103);

d) cu adsorbanţi diverşi, ca de exemplu, silicagel, cocs, pămînt decolorant, cărbune activ. Deoarece piridina poate anihila activitatea mediului adsorbant (otrăvire), este indicată îndepărtarea prealabilă a acesteia printr-o tratare cu acid diluat;

e) procedee diverse, de exemplu: aer ozonizat, în prezenţa silicagelului pentru adsorbirea ozonidelor formate; pămînt adsorbant cu puţin acid sulfuric liber; simplă încălzire (100—300°C); adaos de sulf (1,5%) şi încălzire în autoclavă, la 230°C; tratare cu diverşi agenţi (aldehide şi polimeri de aldehide, acizi: acid oleic urmat de acid sulfuric, acid maleic şi anhidridă maleică, acid boric, acid azotic, acid clorsulfonic, acizi monocarboxilici saturaţi liniari, fenoli şi crezoli, pirosulfaţi); cristalizare şi presare (sau centrifugare) pentru eliberarea de lichide, obţinîndu-se un randament de 80%, iar restul de 20% substanţe necristalizabile se rafinează prin distilare şi hidrogenare destructivă;

f) cu inhibitori, care împiedică rezinificarea. Se întrebuinţează, în general, crezoli, polifenoli, aminofenoli. Pentru aceste procedee se adaugă 0,002—0,006% dintr-un antioxidant potrivit şi nu se mai face nici o altă rafinare cu acid. Efectul inhibitorului este de a împiedica aproape complet oxidarea şi formarea gumelor, pentru o perioadă limitată (perioada de inducţie). Cu timpul inhibitorul se descompune şi oxidarea începe să se desfăşoare normal. Perioada de inducţie poate fi de un an sau mai mult depinzînd de:

— natura benzenului brut;
— concentraţia adaosului de inhibitor, existînd o concentraţie optimă;
— natura vasului în care este conţinut materialul;
— temperatura la care se păstrează benzenul cu aditiv.

Pentru a avea rezultate bune în folosirea unui aditiv, trebue observate următoarele prescripţii, nerespectarea lor putînd duce, eventual, nu la împiedicarea, ci la accelerarea formării gumelor:

— adăugarea se face după o rafinare selectivă cu acid sulfuric şi înaintea oricărei depozitări prelungite;
— benzenul să nu conţină urme de amoniac, de baze piridice, sau de compuşi cu sulf (de exemplu, nu se pot folosi inhibitori cînd benzenul brut conţine mai mult de 0,4% sulf ca tiofen);
— trebuie evitat contactul cu cuprul.

Drept inhibitori s-au folosit: piridina, nitroderivaţi, amine, mono-, di- şi trifenoli, amino-fenoli substituiţi (care s-au dovedit cei mai eficace), de exemplu, monobenzil-amino-fenol, izobutil-*p*-amino-fenol, *n*-butil-*p*-amino-fenol. S-au întrebuinţat de asemenea amestecuri de inhibitori (de exemplu, un amestec, în părţi egale, de izobutil-*p*-amino-fenol şi xilenoli).

Pentru dezodorizare, benzenul se oxidează cu hipoclorit de sodiu apos, cu halogeni sau cu clorură mercurică.

Ca tratamente specifice, urmărind îndepărtarea din benzen a anumitor compuşi, se menţionează:

a) Pentru eliminarea *sulfurii de carbon* (eliminare necesară în special pentru a se putea aplica inhibitorii în mod eficace) se pot aplica fie procedee fizice (distilare fracţionată, sau suflare cu abur), fie procedee chimice, astfel:

— Tratare cu metanol şi hidroxid de sodiu:

$$NaOH + CH_3OH + CS_2 \longrightarrow H_2O + NaS-C-SOCH_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Xantogenatul se elimină prin spălări cu apă, apoi benzenul se redistilă, iar metanolul se regenerează prin adaos de acid sulfuric şi distilare; recuperarea metanolului se face cu uşurinţă, acesta neformînd amestec azeotrop cu apa. Se obţine astfel 60% din sulfura de carbon şi se recuperează 85% din metanol.

— Tratare cu polisulfură de amoniu:

$$(NH_4)_2S_2 + CS_2 \longrightarrow (NH_4)_2CS_4,$$

$$(NH_4)_2S + CS_2 \longrightarrow (NH_4)_2CS_3.$$

Reactivul se regenerează prin simplă distilare:

$$(NH_4)_2CS_4 \longrightarrow 2NH_3 + CS_2 + H_2S + S.$$

Nu este necesară redistilarea benzenului tratat.

— Pentru eliminarea sulfurii de carbon s-au mai propus o serie de metode de rafinare chimică, rămase însă în stadiul experimental: tratare cu soluţie de hidroxid de sodiu, cu alcaliceluloză, cu amoniac apos, cu soluţie de hidroxid de sodiu şi de amoniac, cu piperidină, cu pentametilen-ditiocarbonat de piperidină în prezenţa oxidului de magneziu, cu morfolină, extracţii cu soluţii de sulfuri alcalino-pămîntoase;

b) *Pentru îndepărtarea tiofenului* s-au propus şi aplicat diverse metode. Cu toate că în benzenul brut se găsesc şi alţi compuşi cu sulf, totuşi, convenţional, s-a admis că întregul conţinut de sulf, în această fracţiune de benzen, brut, este datorit tiofenului. În fapt, aproape tot sulful din fracţiunea benzen se găseşte ca tiofen, respectiv ca omologi ai tiofenului, în fracţiunile toluen şi xileni (tiofenul este un produs de piroliză; bisulfurile, sulfurile şi mercaptanii se găsesc în cantităţi foarte mici în uleiul uşor, deoarece, fiind instabili la temperaturile ridicate din cuptoarele de cocs, trec în hidrogen sulfurat, tiofen şi derivaţii acestuia).

Eliminarea tiofenului din benzenul „pentru motoare“ se face pînă la un conţinut de sulf corespunzător limitelor prescrise pentru acesta.

Eliminarea tiofenului din aşa-numitul benzen pur, liber de tiofen, se face pînă la un conţinut de maximum 0,000 5%. Benzenul „pentru nitrare“ poate conţine 0,005—0,015% tiofen.

Îndepărtarea tiofenului este necesară deoarece:

— este o otravă pentru catalizatorii de tipul nichelului, folosiţi în procesele de hidrogenare a benzenului la ciclohexan;

— formează răşini în condensările cu clorură de aluminiu;

— contribuie la instabilitatea anilinei;

— intervine defavorabil la prepararea rezorcinei.

Metodele fizice pentru îndepărtarea tiofenului n-au avut succes: prin distilare fracţionată nu s-au putut separa de benzen, avînd puncte de fierbere foarte apropiate; nici separarea prin cristalizare nu se poate aplica, deoarece cristalele, deşi nu sînt izomorfe, prezintă totuşi o mare asemănare de formă şi dimensiuni, iar diagrama fazelor prezintă o serie continuă de soluţii solide (izodimorfism).

Pentru îndepărtarea tiofenului prin reacţii chimice s-au propus foarte multe metode, dintre care cea mai răspîndită este tratarea cu acid sulfuric, în anumite condiţii (cu acid sulfuric fumans reacţia se petrece cu uşurinţă la temperatură scăzută). Se realizează sulfonarea cantitativă a tiofenului şi sulfonarea unei mici părţi de benzen).

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, s-a propus adăugarea de ciclopentadienă înainte de tratarea cu acid, deoarece tiofenul, în prezența acidului sulfuric, se condensează cu hidrocarburile nesaturate (dintre care amilenele sînt în special eficace). În general, eficacitatea îndepărtării tiofenului este influențată de natura hidrocarburilor nesaturate prezente, în special de stiren și inden.

Pentru eliminarea tiofenului din benzen a fost propusă și tratarea cu halogeni, însă tratarea cu clor, de exemplu, duce la pierderi mari de benzen. Au mai fost cercetate experimental următoarele tratamente:

— tratare cu clorură de aluminiu anhidră (metoda nu s-a răspîndit);
— tratare cu un amestec de oxid mercuric și acid stearic;
— tratare cu hipoclorit de calciu și acid acetic (sînt necesare proporțiile molare de 5 hipoclorit, respectiv de 16 acid acetic, față de 1 tiofen de îndepărtat). Stratul de benzen se spală cu alcalii și se redistilă;
— hidrogenare, cu catalizatori (oxizi de nichel și de cobalt, trioxid de molibden, oxid de zinc, amestec echimolecular, de oxid de molibden și sulfură de cobalt); catalizatorii se otrăvesc repede;
— condensare cu formaldehidă, acetaldehidă, anhidridă ftalică;
— tratare cu permanganat de potasiu;
— încălzire la 485° C în atmosferă de gaz inert;
— tratare cu hidroxid de fier;
— încălzire în autoclavă;
— oxidare în faza vapori;
— reducere cu oxid de carbon.

c) Extragerea fenolilor

Fenolii se găsesc în toate fracțiunile de gudroane. Conținutul de fenoli în gudroanele de huilă și de ligniți, în diferitele fracțiuni, este de ordinul:

— în benzină (0—200°C) . . . . . 8—15%
— în uleiul mediu (200 — 350°C) . . . . . 25—45%
— în uleiul greu (> 350°C) . . . . . 15—25%

(Datorită conținutului în fenoli, uleiul greu poate servi la impregnarea lemnului în vederea conservării lui, sub numele de *ulei de creozotare*).

La noi în țară este standardizat un produs cu constituția complexă, care, datorită unui conținut convenabil de fenoli, se folosește la impregnarea lemnului.

Produsul este denumit „creozot de huilă tip R", rezultat din gudronul ce se obține la cocsificarea huilei la temperatură înaltă; caracteristicile lui sînt date în tabela 40.

La Vasiova, se produce un creozot (care servește la impregnarea lemnului) realizat din amestecarea uleiului greu de la distilarea gudronului, uleiului neutral rămas după extragerea fenolilor, bazelor piridice, fracțiunilor grele de la distilarea fenolilor.

Practic, se înțelege prin *ulei fenolic* o fracțiune distilată situată în regiunea uleiurilor medii (de exemplu, 170—215° C), reprezentînd circa 2—3,5% din gudron, mai bogată în fenoli (30—45% fenol, crezoli, xilenoli).

Extragerea fenolilor este impusă atît de necesitatea eliminării lor din fracțiunile utilizate drept carburanți (pentru evitarea coroziunilor), cît și de

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 40. Caracteristicile creozotului de huilă tip R după STAS 2436-51

Caracteristici	Condiţii de admisibilitate
Culoare	brun închis
Miros	caracteristic
Densitate relativă la 38°C	1,025—1,125
Apă, în %, max.	1
Impurităţi mecanice, în %, max.	0,3
Proba de claritate la 38°C	limpede
Distilare fracţionată:	
— punct iniţial de fierbere, în °C	180
— pînă la 200°C distilă % vol. max.	15
— pînă la 235°C distilă % vol. max.	30
— pînă la 355°C distilă % vol. min.	60
Uleiuri fenolice, în % vol. min.	2

interesul ce-l oferă valorificarea lor în industria chimică. Astfel, se folosesc fenolii pentru fabricare de:

— dizolvanţi: ciclohexanol, dizolvant pentru grăsimi, uleiuri, ceruri, răşini, bachelită, celuloid, cauciuc;

— mase plastice: nylon (de la acidul adipic), fenoplaste (se menţionează un procedeu recent care realizează utilizarea fenolilor din uleiurile de huilă, în vederea fabricării maselor plastice, fără a mai fi necesară izolarea lor);

— produse farmaceutice: acid salicilic, salicilaţi, aspirină, acid picric, guajacol, dezinfectanţi (fenoli sub formă de emulsii în săpun) etc.;

— explozivi: melinită, crezilită;

— produse de parfumerie: aldehidă salicilică, fixatori (mosc-xilen, mosc-cetonă);

— coloranţi, produse fotografice, taninuri sintetice, plastifianţi;

— în industria textilă.

Se dau mai jos cîteva cifre orientative asupra consumului de fenoli în diferitele ramuri industriale din S.U.A.:

Pentru bachelite	61%
Ca stabilizatori pentru cauciucul sintetic	20%
Salicilaţi	6,6%
În industria petrolieră, ca dizolvanţi (extracţii selective)	5,6%
Dezinfectanţi şi insecticizi	5,6%
Plastifianţi	4,7%

Enumerarea diferitelor întrebuinţări ale fenolilor, făcută mai sus, nu este în ordinea vreunei prezumate importanţe. Aceasta depinde de gradul de dezvoltare relativă a diferitelor industrii.

Scanned with OKEN Scanner

Proporţiile de fenoli, în gudroanele primare, depind şi de natura cărbunilor supuşi operaţiei de carbonizare, după cum se vede şi din exemplul din tabela 41 [9].

Proporţia de fenoli este de asemenea în legătură cu conţinutul de oxigen în cărbunele iniţial; sînt mai bogate în fenoli gudroanele obţinute din cărbunii care au suferit o prealabilă oxidare (de exemplu, în aer, prin depozitare). În tabela 42 se poate observa distribuţia oxigenului din cărbunii şi gudroanele respective.

Tabela 41. Proporţiile de fenoli în gudroane primare şi ape colectate

Tipul cărbunelui	Fenoli, în %
Huilă grasă	15—20
Huilă pentru gaz	15—30
Huilă cu flacără	15—45
Lignit	10—20
Turbă	15—40
Şist (kukersit)	22

Tabela 42. Conţinutul de oxigen în cărbuni şi gudroanele respective

Tipul de cărbune	Oxigen conţinut în cărbune, în %	Oxigen conţinut în gudron, în %
Turbă	36,7	7,3
Lignit	22	6

Diversitatea amestecului de fenoli obţinuţi din gudroane depinde nu numai de tipul procesului de carbonizare (la temperatură joasă sau înaltă), ci este determinată în mare măsură de tipul utilajului folosit (tipul cuptorului.) În tabela 43 [9] se dau ca exemplu fracţiunile captate din distilarea fenolilor bruţi obţinuţi din huilă în diverse tipuri de cuptoare.

În general, fenolii proveniţi din gudroanele rezultate în cuptoare discontinue distilă sub circa 240°C, în vreme ce fenolii proveniţi din gudroanele obţinute din cuptoare continue distilă pînă la 300°C, similar cu cei de temperatură joasă.

Schema obţinerii fenolilor după procedeul obişnuit este reprezentată în fig. 27. Fracţiunea fenolică respectivă (uleiul fenolic) fie obţinută ca atare dintr-o fracţionare iniţială, fie din uleiul mediu eliberat de parafină (amestecat eventual cu reziduul de la distilarea uleiului uşor), este tratată cu soluţie apoasă (10—20%) de hidroxid de sodiu. Tratarea se face la 40—50° C şi poate fi discontinuă (în agitatoare) sau continuă (în turnuri de extracţie, în contracurent). Fenolul şi crezolii trec în fenoxizi (fenolaţi C_6H_5ONa, respectiv crezolaţi $CH_3—C_6H_4—ONa$) solubili în apă. Aceştia rămîn în stratul apos care se separă de fracţiunea uleioasă. Soluţia alcalină de fenoxizi este introdusă, la 60—80°C, într-o coloană de distilare, unde se suflă abur supraîncălzit, pentru eliminarea bazelor piridice antrenate şi a resturilor de uleiuri (care se găsesc pînă la 15%, din greutatea fenoxizilor). Punerea în libertate a fenolilor din fenoxizi se face prin acidulare cu acid sulfuric, sau, mai frecvent, cu bioxid de carbon. Bioxidul de carbon eliberează fenolii în proporţie de 95—97%; procesul se desăvîrşeşte prin tratare cu acid sulfuric într-un spălător aparte (spălătorul cu acizi). Bioxidul de carbon se fabrică special prin arderea pietrei de var, sau, dacă este cazul, se pot folosi gazele de coş (în prealabil spălate şi purificate de praf); de asemenea, se pot folosi şi gazele de la semicarbonizare într-un complex industrial care cuprinde unităţi de semicarbonizare. Tratarea cu bio-

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 43. Fracţiuni de distilare a fenolilor bruţi obţinuţi din gudroane de huile, în diverse tipuri de cuptoare

Distilă pînă la, în °C	% fracţiune din gudroane de la:			
	temperatura joasă	cuptor continuu	retorta orizontală	celula îngustă de cuptor de cocs
195	—	—	4	4
200	3,5	4	31	6
205	11	21	56	14
210	24	38	71	28
215	36,5	50	79	43
220	50	57	84	54
230	65	70	90	66
240	75	75	94	71
250	80	80	—	77
260	85	83	—	79
270	90	87	—	84
280	92	90	—	86

xid de carbon se realizează într-o coloană (tip spălător-absorbitor), umplută cu inele de ceramică, în care gazele sînt introduse la baza coloanei şi soluţia de fenoxizi la vîrful acesteia. Pe jos se scurge o soluţie de 10—12% carbonat neutru de sodiu şi carbonat acid de sodiu (acesta din urmă rezultat din reacţia dintre carbonatul neutru de sodiu, cu bioxid de carbon) care conţine fenolii bruţi. Într-un separator se obţine (deasupra) stratul de fenoli bruţi.

Soluţia apoasă de carbonaţi se regenerează prin:

— încălzire la 75—80°C (carbonatul acid trece în carbonat neutru);

— caustificare cu var (în caustificator, sub agitare), după reacţia:

$$Na_2CO_3 + CaO + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2NaOH + CaCO_3.$$

Soluţia de hidroxid de sodiu deversează pe sus, iar nămolul scurs de la fundul caustificatorului se filtrează, pentru recuperarea lichidului reţinut.

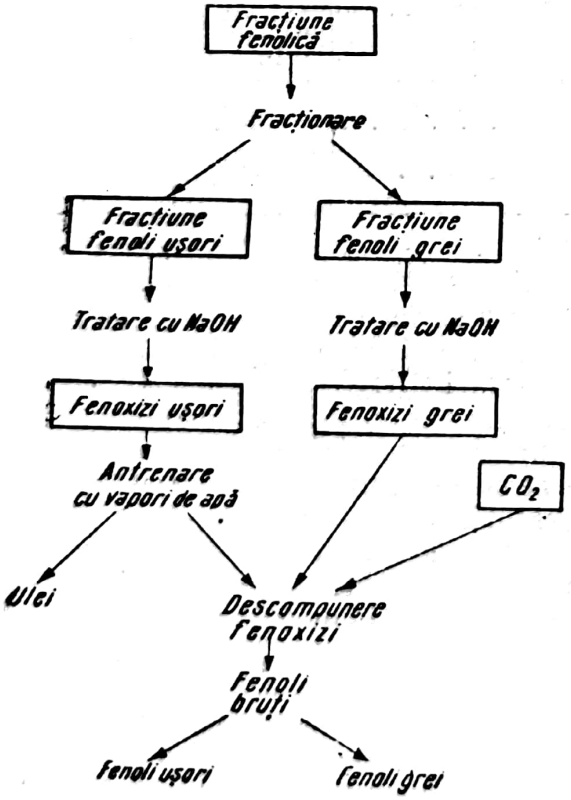


Fig. 27. Schema obţinerii fenolilor.

Fenolii bruţi colectaţi se distilă în vid, în coloane de fracţionare:

— într-o primă fracţionare se obţine, ca distilat de vîrf, fenolul (punct de fierbere 181,3°C şi punct de topire 40,5°C) şi ca reziduu, un amestec de crezoli şi xilenoli. Amestecul de *o*-, *m*- şi *p*-crezol poartă numele comercial de „tricrezol" sau „acid carbolic";

— într-o a doua fracţionare se obţine, ca distilat de vîrf, *o*-crezolul (punct de fierbere 191°C şi punct de topire 30—31°C), iar ca fracţiune laterală, un amestec de *m*- şi *p*-crezol (cu circa 50% *m*-crezol), avînd punctul de fierbere 199—204°C, şi fracţiunea de fund care conţine xilenolii.

Fracţiunea de *m*- şi *p*-crezol poate fi folosită direct la fabricarea bachelitelor sau poate servi la separarea *m*-crezolului de *p*-crezol, prin sulfonare şi hidroliză selectivă a acizilor sulfonici rezultaţi.

Fracţiunea de xilenoli se poate folosi în procesele de flotaţie sau ca fungicid.

Uleiul rămas după defenolare poate servi drept combustibil pentru motoarele Diesel.

La Vasiova se obţin fenoli prin procedeul de tratare cu hidroxid de sodiu; fenolii obţinuţi se fracţionează prin distilare într-o instalaţie discontinuă (blază de distilare — coloană cu inele Rashig, cu deflegmator-răcitor). Se obţin astfel: fenol (cu p.f. 181°C), *o*-crezol (cu p.f. 191°C) şi *m*- şi *p*-crezol (cu p.f. 202—203°C), care sînt folosiţi la fabricarea bachelitei.

d) Extragerea compuşilor cu azot

Compuşii cu azot conţinuţi în gudroanele de cărbuni sînt de două categorii:

— substanţe cu caracter bazic (piridină, împreună cu derivaţi şi omologi şi chinolină);

— substanţe care nu au caracter bazic (carbazol etc.).

1. *Bazele piridice* se găsesc, în proporţie mai mare, în special în uleiul mediu, şi anume în fracţiunea numită „carbolică". Datorită faptului că piridina este cu uşurinţă antrenabilă în vapori de apă, ea este găsită şi în fracţiunea de ulei uşor (piridina în soluţie apoasă formează un hidrat; de asemenea, formează cu apa un azeotrop, $C_5H_5N \cdot 3H_2O$, care distilă constant la 92—93°C).

În principiu, piridina, împreună cu derivaţii ei şi împreună cu alchilpiridinele, se obţin din uleiurile uşor şi mediu (în care sînt conţinute în proporţie de 0,05—0,1%) prin tratare cu acid sulfuric diluat (concentraţie 25—30%). Pentru legarea bazelor disponibile, uleiul carbolic eliberat de fenoli se tratează cu o cantitate suficientă de acid sulfuric, în spălătoare plumbuite, modul de lucru fiind asemănător operaţiilor de la rafinarea benzenului cu acid şi sodă. Acidul care se foloseşte poate fi un acid care a servit deja la spălarea fracţiunilor de ulei uşor, sau care provine din scurgerile acide de la rafinarea benzenului.

După tratarea cu acid, produsul se spală de mai multe ori cu apă şi, la sfîrşit, cu o leşie diluată.

Prelucrarea amestecului de sulfaţi de piridină (şi derivaţi etc.), în vederea eliberării bazelor se poate realiza fie prin adăugare de carbonat de sodiu, fie prin introducerea de amoniac gazos (procedeul Kramer şi Spilker). După acest din urmă procedeu, lichidul (brun-roşcat, puţin turbure) care conţine 15—30% baze (circa jumătate din acestea fiind piridină) este eliberat de impurităţi (de exemplu, de răşini pirolice) prin introducere de amoniac (operaţie făcută

Scanned with OKEN Scanner

de obicei în vase plumbuite), pînă ce o probă de lichid rămîne cu un uşor miros de amoniac şi nu mai albăstreşte hîrtia de Congo. Stratul de spumă ce se separă după un oarecare timp, conţine toate impurităţile. Soluţia de la fund se descompune mai departe, complet, cu amoniac, într-o serie de vase. (Gazele ieşite din ultimul vas se spală cu soluţie proaspătă de sulfat de piridină). Soluţia de sulfat de amoniu se depune limpede (după scurgere în vase intermediare şi eliminare a resturilor de piridină, este dusă la cristalizarea sulfatului de amoniu).

Piridina brută separată este fracţionată prin distilare (de obicei în blaze cu coloane). Din această operaţie se obţin trei fracţiuni distilate şi un reziduu:

— o fracţiune „de cap", pînă ce distilatul conţine maximum 10% apă; această fracţiune se usucă în vase de fier cu sodă caustică (aşezată pe o sită, la jumătate din înălţime). Leşia separată în partea de jos serveşte la preuscarea unei şarje următoare. Distilatul „de cap" se redistilă, în general, împreună cu fracţiunea mijlocie;

— o fracţiune mijlocie (principală), colectată pînă ce distilatul este perfect miscibil (limpede) cu un volum egal de apă; de la redistilarea acestei fracţiuni (împreună cu distilatul „de cap" de mai sus) se colectează disilatul, pînă ce corespunde specificaţiilor cerute (de exemplu, pentru „bazele de denaturare": 50% distilat pînă la 140° C; 90% distilat pînă la 160° C). Reziduul de la redistilarea acestora se redistilă, iar ultimul reziduu se poate folosi ca şi fracţiunea ultimă de piridină;

— ultima fracţiune se colectează pînă ce nu mai trec baze; ea serveşte fie ca dizolvant pentru purificarea antracenului, fie pentru obţinerea omologilor superiori ai piridinei;

— reziduul este răşinos şi se arde.

În general, o separare de indivizi din această fracţiune de baze piridice, respectiv o purificare mai înaintată a compuşilor bazici, nu se operează în cadrul industriei cocsochimice, ci aparţine industriei chimice.

Cu toate acestea, se obţine o piridină tehnic pură, care fierbe la 115—118°C şi din care (după procesul Weger), prin intermediul unei sări duble de zinc, se obţine un produs chimic pur, avînd următoarele caracteristici:

— densitate	0,978
— punct de fierbere	115°C
— punct de solidificare	—42°C

Distilatul cu conţinut de piridină, ce se obţine la fierberea leşiei fenolice şi a sulfaţilor de piridină, precum şi la antrenarea cu abur a sulfatului de amoniu provenit de la punerea în libertate a bazelor piridice, poate fi folosit la diluarea (pînă la 1,25—1,30) a acidului sulfuric de 60° Bé, diluare uzuală la operaţia de spălare a bazelor.

Pentru separarea bazelor piridice se pot folosi sărurile complexe care se formează de către acestea cu clorurile de cadmiu, zinc, mercur, platină şi aur (cristalizarea fracţionată a sărurilor duble, de exemplu, clorură de zinc şi clorură de mercur). Astfel, dintr-o fracţiune de gudron 140—145°C pot fi separate β-picolina, γ-picolina şi 2,6-lutidina.

Există numeroase patente pentru izolarea şi purificarea picolinei, în special a β-picolinei (care este un important produs intermediar pentru fabricarea acidului nicotinic), din amestecul ei cu γ-picolina, utilizată la prepararea acidului izonicotinic, şi cu 2,6-lutidina:

— tratare cu anhidride de acizi organici;

— reacţii cu oxizi de fosfor, cu oxihalogenuri de fosfor şi cu halogenuri de fosfor;

— tratare cu aldehide ciclice (benzaldehidă, furfurol), în prezența acetanhidridei;

— distilare azeotropă a γ-picolinei cu acid acetic.

Se menționează că separarea α-picolinei de β-picolină prin distilare este foarte dificilă. Repartiția picolinelor în fracțiunile distilate este orientativ, astfel:

α-picolina se găsește în special în fracțiunea 125—130°C;

β-picolina se găsește în fracțiunea 130—145°C;

γ-picolina întovărășește de obicei β-picolina în picolina comercială.

2. *Carbazolul* se extrage prin intermediul derivatului său cu potasiu, substanță solidă, prin tratarea uleiului antracenic cu hidroxid de potasiu (topire cu 10% KOH). Acest compus, la tratarea cu apă, regenerează hidroxidul de potasiu și pune în libertate carbazol.

În cadrul uzinei cocso-chimice de la Hunedoara, este prevăzută o secție în care să se extragă piridina ca sulfat de piridină, cu acid sulfuric.

EXTRACȚIE SELECTIVĂ

În prelucrarea gudroanelor de cărbuni se aplică procedee de extracție selectivă cu dizolvanți, fie direct asupra gudroanelor, de exemplu asupra gudroanelor primare, de temperatură joasă, fie asupra unor fracțiuni din gudroane, pentru izolarea unei anumite clase de compuși, de exemplu pentru extragerea fenolilor (v. „Manualul inginerului chimist" vol. IV, secț. „Extracție lichid-lichid).

Procesele de extracție selective aplicate gudroanelor primare, din cărbuni, folosesc aceiași dizolvanți ca în industria de petrol: furfurol, bioxid de sulf lichid (Edeleanu), nitrobenzen, fenol, anilină, aldehidă crotonică, diclor-dietil-eter, crezol-propan (Duo-Sol), precum și amestecuri cu benzen, propan, benzină.

În procesul de extracție cu dizolvanți selectivi, după amestecarea dizolvantului cu materialul ce se supune extracției, în condițiile prescrise (proporție, temperatură), se separă două faze lichide: faza *ușoară* (care conține hidrocarburile parafinice și naftenice) și faza *grea* (care conține dizolvantul precum și compușii dizolvați: hidrocarburi din alte grupe, compușii oxigenați, compușii cu sulf și cu azot.)

Acești din urmă compuși, fiind solubili atît în componentul ce constituie faza ușoară (rafinatul) cît și în dizolvantul folosit pentru extracție, se vor repartiza între rafinat și extract, conform unui coeficient de repartiție. Acesta este specific atît componenților amestecului inițial cît și dizolvantului. Selectivitatea teoretică a dizolvantului pentru acest caz, corespunzătoare coeficientului teoretic de repartiție, este determinată de proporția concentrațiilor celor două grupe de componenți respectivi, în cele două faze. Dacă amestecarea nu s-a făcut pînă la atingerea echilibrului între faze, repartizarea obținută este diferită de cea teoretică, raportul lor determinînd randamentul extracției.

Însușirile necesare unui dizolvant pentru a îndeplini în bune condiții tehnice și economice funcția de dizolvant selectiv în procedeele industriale, sînt aceleași ca pentru cei folosiți în industria petrolieră:

— să fie ieftin și ușor de procurat;

— să fie selectiv;

— să prezinte stabilitate chimică;

— temperatura de fierbere să nu fie prea ridicată, pentru a se putea recupera cît mai cu ușurință, și nu prea joasă, pentru a nu avea pierderi din evaporări;

Scanned with OKEN Scanner

— diferența de densitate (față de materialul ce se prelucrează) să fie cît mai mare;
— să fie netoxic și necorosiv;
— căldura specifică și căldura latentă de vaporizare să fie mici;
— condițiile de proces, necesare, să fie blînde (temperaturi și presiuni scăzute).

Ca exemplu se dă în fig. 28 schema de principiu a prelucrării unui gudron primar din lignit, după procedeul Edeleanu (cu bioxid de sulf lichid).

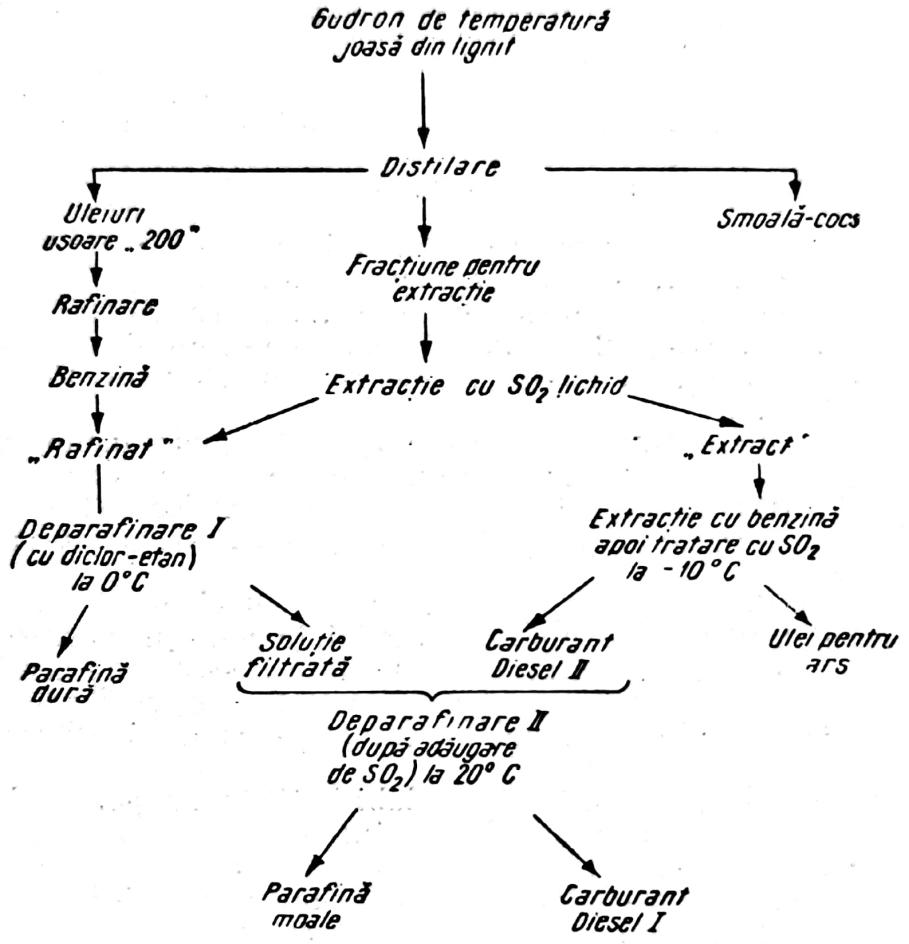


Fig. 28. Schema de principiu a prelucrării gudronului primar după procedeul Edeleanu.

Randamentele în procesul indicat în schemă, se dau în tabela 44 [9], în comparație cu randamentele obținute din același gudron, prin procedeele obișnuite de distilare-rafinare-deparafinare.

Se observă că prin procedeul de extracție cu bioxid de sulf lichid:
— pierderile sînt mai mici;
— nu rezultă smoală,
în schimb însă, sînt mai mari procentele de parafină recuperată și de lichide obținute.

În acest tip de procese, parafina se separă cu ușurință din dizolvanții folosiți, fiind practic insolubilă la temperaturi adecvat scăzute.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 44. Randamentele în produse obținute prin prelucrarea unui gudron primar din lignit, după procedeul Edeleanu și după procedeul obișnuit de distilare-rafinare-deparafinare

Produsul	Randamente obținute cu SO_2 %	Randamente obținute prin distilare %
Benzină brută	5,5	5,5
Carburant Diesel	40,3	27
Ulei de parafină	—	25
Ulei pentru ars	29,5	10
Produse lichide total:	75,3	67,5
Parafină tare	11	8
Parafină moale	6,2	2
Parafina, total:	17,2	10
Smoală	—	10
Cocs	2,5	2,5
Alte produse, total:	2,5	12,5
Gaze și pierderi	5	10

Procesul dizolvării selective, pentru extragerea fenolilor, folosește diferiți dizolvanți: metanol, etanol, precum și amestecuri diverse. De exemplu, prin dizolvarea în etanol se separă din gudron creozotul și compușii rășinoși.

În soluția alcoolică a fenolilor (Mailhe, 1926), aceștia se precipită prin diluare cu apă. Alcoolul din cele două fracțiuni se elimină prin distilare și antrenare cu vapori.

Fenolii se pot extrage și prin dizolvare în apă supraîncălzită, la 200° C (în autoclavă). Apa este în proporție de 1:1 față de fenolii ce se dizolvă. Prin răcire se separă uleiul.

În tabela 45 se dau factorii de repartiție, găsiți experimental, pentru cîțiva dizolvanți, față de o soluție de fenol de 2%.

Procedeul Fenosolvan (Lurgi) folosește un amestec de eteri de acizi grași cu punct de fierbere coborît. El se aplică pentru tratarea apelor fenolice de la semicarbonizare (fenolii ușori, în special C_6H_5-OH, fiind solubili în apă, se găsesc mai ales în apele de condensare și de spălare a gazelor).

Conținutul de fenoli în apele fenolice de la semicarbonizarea huilei se dă orientativ în tabela 46.

Apele se tratează cu 10% (în greutate, față de ape) fenosolvan, realizîndu-se o recuperare de 96—98% din fenolii conținuți, apele epuizate rămînînd cu 0,1 g/l fenoli și pierderi de dizolvant de 200 g/m³ ape.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 45. Factorii de repartiţie pentru diferiţi dizolvanţi faţă de o soluţie de fenol 2%

Temperatura, în °C	Dizolvantul	Factorul de repartiţie	Temperatura, în °C	Dizolvantul	Factorul de repartiţie
20	Benzină uşoară . .	0,2	20	Butanol	19
20	Benzen	2,2	22	Acetat de etil . . .	36
20	Clorbenzen	2	20	Eter izopropilic . .	45
20	Tricrezil-fosfat . .	28	22	Fenosolvan	49
20	Eter dietilic . . .	17	60	Fenosolvan	38

Tabela 46. Conţinutul de fenoli în apele fenolice de la semicarbonizarea huilei

Fenoli	Fenoli în apele de condensare, în g/l		Fenoli în apele de spălare, în g/l	
	I	II	I	II
Fenoli volatili	7,5—8,5	14—17	4,8	13,5
Fenoli, total	12,8—15,2	28—32	8,7	13,5

În fig. 29 se dă schema de principiu pentru extracţia fenolilor din gudroanele de semicarbonizare prin procedeul Metasolvan (cu metanol), în cinci trepte.

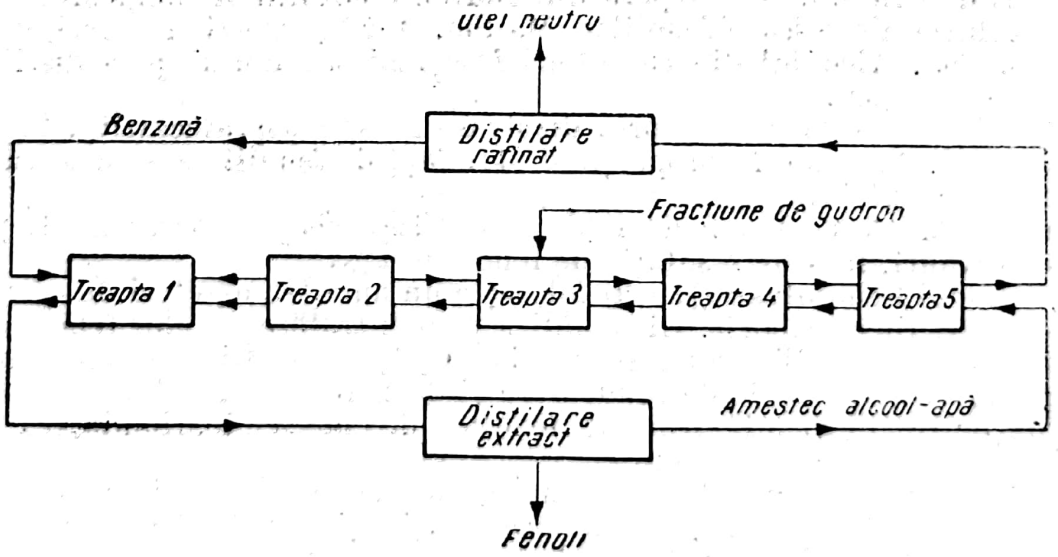


Fig. 29. Extracţia fenolilor (în cinci trepte) după procedeul Metasolvan.

Scanned with OKEN Scanner

CRISTALIZARE, FILTRARE

a) Fabricarea parafinei

Pentru obținerea parafinei din gudroanele de temperatură joasă, se pot aplica aceleași procedee ca în industria petrolieră. Fie că se răcește și se filtrează prin prese-filtre, la cald (parafina tare) și la rece (parafina moale), fie că se diluează mai întîi în anumiți dizolvanți și apoi, după răcire, se filtrează prin filtre rotative sau se centrifughează, atît schemele generale de lucru, cît și produsele obținute sînt similare celor din industria petrolieră. Operațiile de finisare, sudare, rafinare sînt de asemenea conduse în același mod și în aceleași tipuri de aparate.

Se obțin astfel, în diferite condiții de lucru (temperaturi de filtrare la rece, temperaturi de filtrare la cald, mod de conducere a sudației etc.), produse tehnice, — parafina — de diferite caracteristici (p.t. 48—52°C), asemănătoare produselor din petrol.

Randamentele sînt foarte diferite, variația lor fiind supusă factorilor care determină producția de gudroane, atît cantitativ, cît și calitativ.

De exemplu, din semicarbonizarea unei turbe (în cuptoarele Wielandt) s-a obținut 30% parafină brută, în vreme ce din gudroanele produse în cuptoare Lurgi se obțin numai 13%. În alte cazuri, se obțin, tot din turbă, 6—10% parafină față de gudronul de semicarbonizare (respectiv 9—13% față de distilatul ce reprezintă 64—74% din gudron).

Pentru diferite cifre reprezentînd randamente de parafină, în urma aplicării diverselor tratamente, a se vedea și diagramele din fig. 12 și 13 „extracție selectivă" etc. De exemplu, aplicînd procedeul de extracție cu bioxid de sulf lichid (procedeul Edeleanu) se obțin [27] dintr-un gudron de temperatură joasă, din cărbune brun:

parafină tare 10%,
parafină moale 4,9%,

iar dintr-un gudron de temperatură joasă din huilă (27) se poate separa 1,4% parafină cu punctul de solidificare 48°C.

b) Obținerea naftalinei

Naftalina ce se găsește în proporție apreciabilă numai în gudroanele de temperatură înaltă, este conținută în cantități variabile în aproape toată gama fracțiunilor de produse volatile de la procesele de carbonizare. Astfel, gazele, după eliberarea lor de amoniac, răcite în spălătoarele cu apă, lasă naftalina în suspensie în apă. Apele cu naftalină se colectează și, după decantare și culegerea naftalinei, pot fi refolosite la spălare.

Fracțiunea cea mai bogată, cu un conținut de 40—50% naftalină, este uleiul mediu, care distilă între 210 și 240°C (după distilarea uleiului fenolic pînă la 210°C) și care conține, practic, aproape toată naftalina din gudron; această fracțiune se mai numește *ulei brut de naftalină* (uleiurile medii reprezintă circa 10—14% din gudron). Împreună cu naftalina, în uleiurile medii, se mai găsesc: metil-naftalină, baze chinolinice, resturi de piridină, fenoli grei nefolosibili.

Întreaga industrie chimică folosește naftalina, din aceasta derivîndu-se o foarte mare diversitate de produse:

— coloranți (derivați nitrați și dinitrați, coloranți azoici, alizarine, naftoli, dihidroxi-naftaline, indigo);
— produse farmaceutice (naftoli, anhidridă ftalică);
— mase plastice (rășini ftalice, gliceroftalice);

— plastifianți;
— parfumuri (acid antranilic, de la care derivă antranilatul de metil și metil-antranilatul de metil; eteri din β-naftol; ftalați);
— taninuri sintetice (naftalină sulfonată);
— produse fotografice (revelatoare Icogen, cianina derivată din chinolină, pentru sensibilizarea la roșu a emulsiilor fotografice);
— derivați alchil-naftalen-sulfonați de sodiu (folosiți în diverse industrii); monoclor-naftalină și policlor-naftalină etc. De asemenea, naftalina se adaugă la carburanții pentru motoare, avînd calități antidetonante; sau se hidrogenează pentru a se transforma în decalină (decahidronaftalină) sau tetralină (tetrahidronaftalină), ce pot fi utilizate drept carburanți; tetralina se mai folosește ca ulei de spălare pentru extracția benzenului, ca dizolvant al naftalinei depusă în conductele de gaz, ca dizolvant pentru grăsimi, rășini, cauciuc, camfor, bachelită etc.

Naftalina se poate recupera după mai multe scheme, diferențele constînd în modul de fracționare a gudronului, respectiv pregătirea fracțiunii din care se va extrage naftalina.

Dacă la fracționarea gudronului nu s-a separat un ulei fenolic între 170 și 210°C, ci direct o fracțiune 170—240°C de ulei mediu, numită și *ulei acid de gudron*, din cauza conținutului ridicat de fenoli, pentru extragerea naftalinei se face în primul rînd extracția fenolilor cu soluție de hidroxid de sodiu. De asemenea se poate face o redistilare a fracțiunii, după ce a fost extrasă cu hidroxid de sodiu și înainte de a trece la cristalizare.

Uleiul este lăsat mai multe zile să cristalizeze în vase răcite. De la fund se scurg o parte din uleiurile străine de naftalină. Terciul de naftalină este supus centrifugării pentru eliminarea resturilor de uleiuri; reziduul solid din centrifugă se poate spăla cu apă caldă.

Pentru eliminarea cît mai completă a uleiurilor, se pot folosi prese hidraulice (la 250—300 at) funcționînd la cald (la 50°C).

Naftalina astfel presată este bună, din punct de vedere al purității, pentru fabricarea anhidridei ftalice.

Prin sublimarea naftalinei presate, la 120 sau 140°C, se obține o naftalină mai pură, folosită ca insecticid.

Criteriul de puritate pentru naftalina industrială de diferite calități este punctul de topire. Se fabrică astfel naftalină „de 74°C", „de 76°C" sau „de 78°C".

Pentru rafinare, naftalina presată se topește, apoi se tratează cu soluție de hidroxid de sodiu (pentru eliminarea resturilor de fenol) și cu acid sulfuric concentrat (pentru eliminarea hidrocarburilor nesaturate). După spălare cu apă fierbinte (circa 4% apă), se poate face fie o rectificare (scoțîndu-se o fracțiune de „cap", folosită pentru denaturarea clorurii de sodiu și pentru conservarea pieilor), fie o cristalizare în prezența apei și apoi, ca treaptă finală de purificare, o redistilare sau o sublimare.

Ca procedee de rafinare a naftalinei se mai menționează tratarea cu cărbune activ sau cu sodiu metalic etc.

Uleiul rămas după extragerea naftalinei se poate folosi fie drept combustibil (așa-numitul „ulei de încălzire"), fie ca materie primă pentru hidrogenare, fie pentru obținerea creozotului (fabricare de „crezil").

La noi în țară este standardizată (STAS 1278-50) naftalina care se obține din gudronul de huilă. În standard sînt prevăzute trei calități (tabela 47).

La Vasiova, fluxul prelucrării gudronului, pentru obținerea naftalinei, cuprinde: cristalizare — presare — distilare discontinuă (în blază încălzită cu foc direct și prin coloană cu deflegmator) — răcire cu apă (de 90°C) — sublimare

Tabela 47. Caracteristicile naftalinei obținute din gudronul de huilă, după STAS 1278-50

Caracteristici	Calitatea		
	I Cristalizată	II Sublimată	III Presată în blocuri
Aspect	cristalin	solzi cu structură cristalină	blocuri sau bulgări
Culoare	albă	albă	roz-gălbuie
Punct de solidificare, în °C, min	79,6	78,5	78
Reziduu la calcinare, în %, max	0,008	0,015	0,15
Acțiunea acidului sulfuric .	corespunzător*	—	—
Acțiunea acidului sulfuric la 180°C	corespunzător**	—	—
Acțiunea vaporilor de acid azotic	corespunz. ***	—	—
Umiditate, în %, max . . .	—	—	1
Uleiuri minerale	lipsă	lipsă	—

*) Se face comparația culorii obținute prin tratarea naftalinei cu acid sulfuric 96% (în condiții standard), cu soluții etalon de permanganat de potasiu și de permanganat de potasiu + bicromat de potasiu (preparate în condiții standard).

**) Naftalina este corespunzătoare cînd se colorează în roz slab sau cel mult roz, la tratare cu acid sulfuric în condiții prescrise.

***) Proba de naftalină nu trebuie să se îngălbenească la acțiunea vaporilor de azot (în condițiile prevăzute).

(sau, mai întîi, rafinare cu acid sulfuric și apoi sublimare, pentru obținerea unei calități superioare).

c) Separarea antracenului

Antracenul se găsește în proporție de circa 0,4—0,5% în gudroanele de la distilarea uscată a huilei în retorte orizontale și în gudroanele de la cuptoarele de cocs. În gudroanele de la semicarbonizare și în gudroanele de temperatură înaltă în retorte verticale, conținutul de antracen este neglijabil, iar recuperarea lui industrială este neeconomică.

Uleiul antracenic, fracțiunea cea mai grea de la distilarea gudroanelor, reprezentînd 15—20% față de gudron, conține 5—10% antracen brut.

Fracțiunea de antracen brut la răcire se separă ca un nămol de restul de circa 90—95% ulei (constituit în cea mai mare parte din ulei neutru, și avînd 2—2,5% baze chinolinice, pînă la circa 2% fenoli grei, 1—2% naftalină). Masa solidă separată se filtrează în filtre-prese (sau se centrifughează), întîi la rece, apoi la 40—70°C, cînd se obține *pastă antracenică*, verde-gălbuie („antracenul brut"), cu un conținut de 25—40% antracen, circa 30% fenantren, circa 20% carbazol și restul fluoren, acenaften, acridină.

Această pastă antracenică (sau „antracen 40") poate fi folosită direct la fabricarea coloranților, servind la prepararea antrachinonei (seria alizarinei). Antracenul pur nu se prepară în industrie, nefiind cerut, ci doar în laborator.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru purificarea antracenului există două categorii de metode:
— tratare cu dizolvanți, care dizolvă fie impuritățile, fie antracenul;
— convertire a impurităților în compuși mai ușor de îndepărtat.

De exemplu, antracenul brut, încălzit cu dizolvanți ușori (din gudron de cărbune, de exemplu „creozot ușor", fracțiune ușoară din ulei neutru etc.) lasă, la filtrare, un reziduu care conține 40—50% antracen pur. Prin sublimarea acestuia (cu abur) la 220—240° C, se obține un produs cu 50—60% antracen pur. Astăzi nu se mai folosesc acești dizolvanți, ci piridină și omologi, și chinolină. De exemplu, încălzind, la 100°C, 1 parte pastă antracenică cu 1,5—2 părți (în greutate) piridină, se obține, prin răcirea soluției, un depozit cristalizat de antracen aproape fără carbazol și omologii acestuia.

Pentru obținerea unui produs cu conținut de 75—82,5% antracen pur, se folosesc drept dizolvanți amestecuri de piridină și omologi, sau piridină și benzen, sau benzen și anilină.

S-au recomandat, de asemenea, în diferite patente, numeroși alți dizolvanți, folosiți fie ca atare, fie în amestec, ca de exemplu: acid oleic, furfurol, bioxid de sulf lichid, acetonă (sau alte cetone), bioxid de sulf + acetonă, diclor-benzen, amoniac lichid (anhidru) etc.

Pentru obținerea unui produs cu conținut ridicat de antracen, se indică următoarea metodă: 100 părți (greutate) antracen brut (de 45%) se dizolvă, la 90°C, în 200 părți ciclohexanol (sau ciclohexanonă). La răcire, se obțin 43 părți de produs, cu un conținut de 95% antracen pur. Dacă se aplică această metodă, după ce mai întîi antracenul brut este spălat cu tetralină, se obține un produs final cu puritatea 100% antracen.

Prin încălzirea sub agitație a unui amestec de 100 părți antracen brut (de 35%), cu 100 părți acid sulfuric concentrat și 300 părți fracțiune de petrol rafinat, urmată de scurgerea acidului, tratare cu carbonat de calciu și filtrare, se obține, după răcire, un produs cristalizat, cu un conținut de 85—90% antracen, și fără carbazol.

Pentru aplicarea metodei a doua, de izolare a antracenului prin treceret compușilor considerați ca impurități, în compuși mai ușor de îndepărtat, se poa folosi diverse procedee, ca de exemplu, eliminarea carbazolului și a unor compuși cu caracter fenolic, prin distilare cu hidroxid de potasiu a antracenului de 50—60% puritate (metodă menționată mai înainte), sau, metoda dată de Makrosov (J. Chem. Ind. Moscova 1929, 41), după care se obține antracen pur, eliminînd mai întîi fenantrenul cu xilen și apoi separînd carbazolul sub forma unui derivat cu formaldehidă.

La Vasiova, uleiul antracenic este, fie adăugat la „creozot" (v. mai înainte), fie folosit pentru extragerea antracenului prin cristalizare și apoi centrifugare (uleiul rămas după extragere servește la spălarea gazelor de cocserie pentru denaftalinizare). Antracenul brut obținut este trimis industriei chimice.

PROCESE DE CRACARE

Dată fiind asemănarea sensibilă ce există între compoziția unei fracțiuni importante din gudroanele primare și compoziția unor fracțiuni minerale petroliere (în special, dacă se consideră fracțiunile de hidrocarburi din gudronul de semicarbonizare, uleiul neutru după defenolare), cracarea gudroanelor primare se poate realiza, în principiu, în orice instalație de acest gen din industria petrolieră. Schema generală a unei instalații moderne de cracare termică este indicată în fig. 30.

Scanned with OKEN Scanner

Procesele de cracare termică se pot conduce în faza lichidă sau gazoasă şi se pot realiza cracări catalitice în instalaţii de diferite tipuri. Practic, cracarea gudroanelor primare nu s-a dezvoltat aşa cum s-a sperat. De exemplu [9], în S.U.A., în unităţi Dubbs proiectate şi construite pentru cracarea termică a fracţiunilor petroliere, s-au cracat gudroane primare de huilă avînd o distilare ASTM:

10% pînă la 196°C
20% pînă la 246°C
30% pînă la 267°C
40% pînă la 290°C
50% pînă la 307°C
60% pînă la 343°C
70% pînă la 356°C
80% pînă la 368°C
90% pînă la 393°C
punct final 393°C
cocs 11,3% greut.

S-a obţinut 23% benzină ce distilă sub 170° C.

În tabela 48 se indică bilanţul unei cracări termice a gudronului greu din cărbune brun [27].

În fig. 31, se redă schematic prelucrarea unui gudron de temperatură joasă din cărbune brun.

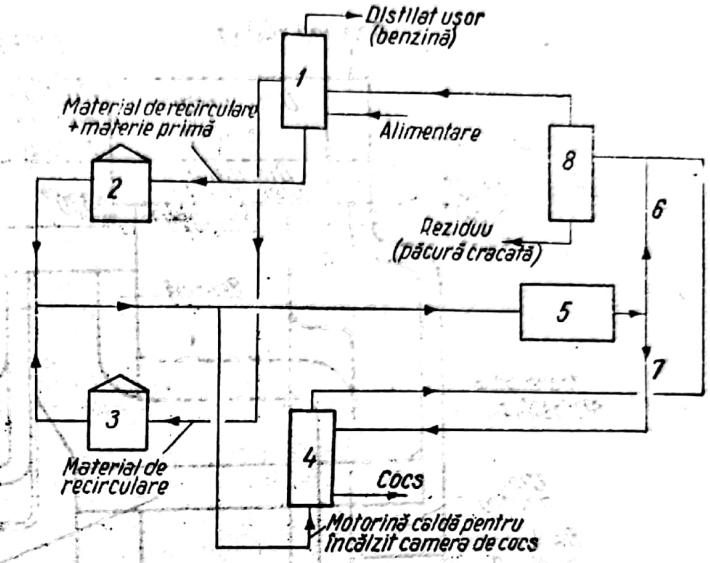


Fig. 30. Schema unei instalaţii moderne de cracare termică:
1 — coloana de fracţionare; *2* — cuptor *I*; *3* — cuptor *II*; *4* — cameră de cocs; *5* — cameră de reacţie; *6* — pentru mersul „pe reziduu"; *7* — pentru mersul „pe cocs"; *8* — vaporizator (separator).

În concluzie, pentru obţinerea de benzine (carburanţi) din uleiuri grele, cracarea nu este un proces potrivit oricăror materii prime. În cazul gudroanelor primare, valorificarea este incompletă:

— pe de o parte, din cauza pierderii hidrogenului (în gazele produse) şi carbonului (în cocsul rămas), în locul obţinerii lor sub formă de hidro-

Tabela 48. Bilanţul unei cracări termice a gudronului greu de cărbune brun

Componenţi	%
Metan şi hidrocarburi cu C_2	4
Hidrocarburi cu C_3 şi C_4	8
Benzină	20
Ulei pentru Diesel (motorină)	30
Apă din cracare	2
Reziduu de cracare (punct de solidificare 70°C)	36
	100

carburi, pierderi comune oricărei materii prime tratată într-o instalaţie de cracare,

— pe de altă parte, din cauza stabilităţii termice relativ ridicate a compuşilor oxigenaţi (acizi); aceştia nu sînt convertiţi în benzină şi trebuie eliminaţi prin rafinare.

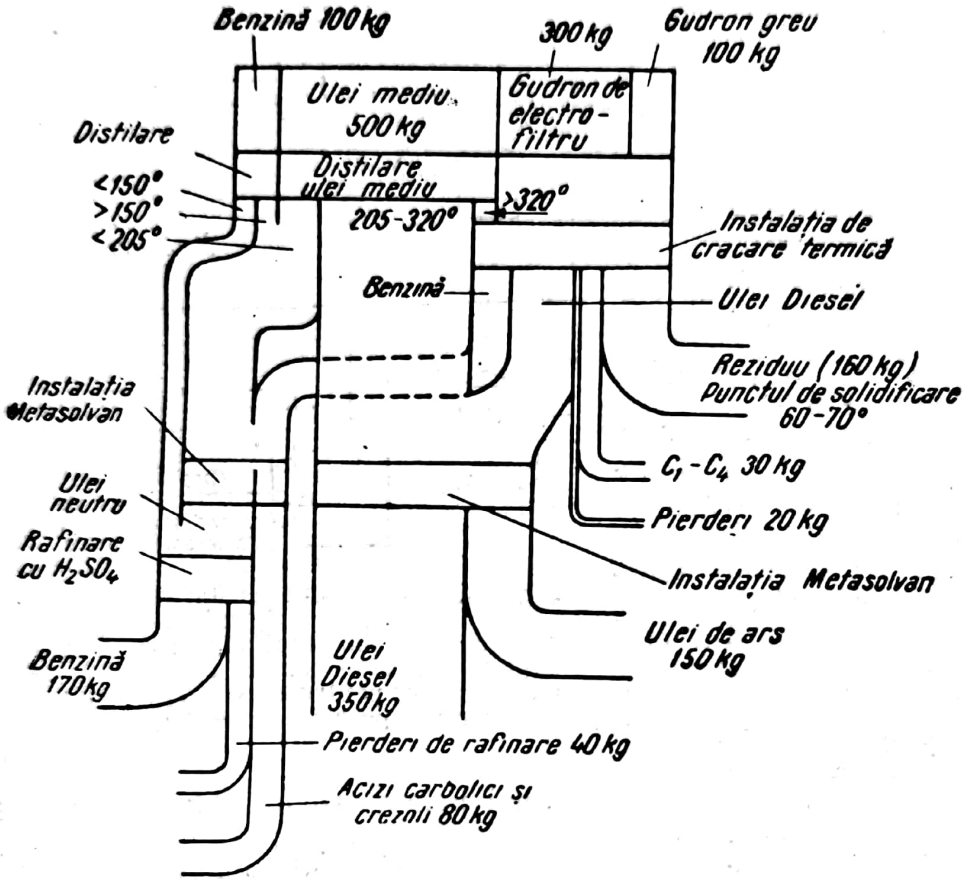


Fig. 31. Schema prelucrării unui gudron de temperatură joasă, din cărbune brun, inclusiv cracare termică.

Randamentele finale sînt deci slabe, atît din cauza procentelor de convertire, cît şi din cauza pierderilor de rafinare.

Acest proces face totuşi trecerea spre hidrogenarea destructivă, în care deficienţa de hidrogen este compensată prin introducere directă de hidrogen în circuitul de cracare, proces care reprezintă de fapt hidrogenarea catalitică în faza gazoasă.

PROCESE DE HIDROGENARE

a) Procese de hidrogenare în faza lichidă şi în faza vapori

Hidrogenarea gudroanelor de cărbune este un proces de hidrogenare destructivă, în faza vapori, în prezenţa catalizatorilor. Se supun hidrogenării gudroanele primare, mai bogate în hidrogen decît cele de temperatură înaltă. În prezent, procedeul de hidrogenare a gudroanelor primare este depăşit de hidrogenarea directă a cărbunilor şi de hidrogenarea produselor de gazificare a cărbunilor.

F. Bergius a lucrat deja cu gudroane, cu reziduuri asfaltoase şi cu diverşi cărbuni. În 1914—1921, procedeul Bergius consta din hidrogenarea unui amestec, în cantităţi egale, de praf de cărbune cu ulei greu de recirculare (produs într-o hidrogenare anterioară) şi la care s-au adăugat cîteva procente de masă titano-feroasă (masă Lux). Procesul se desfăşura la 480°C şi 200 at. În 1921, Bergius foloseşte o cameră de reacţie (de 4 m³) avînd pereţi dubli, între care circulă azot cald sub presiune. Se realizează o presiune de 100 at cu hidrogen, la 400°C. În aceste condiţii, prin aplicarea procedeului Bergius la un gudron de cărbune brun, s-a obţinut o benzină de distilare 75—210°C, în proporţie de 25% (greutate), şi un ulei mediu de distilare 210 — 300°C, în proporţie de 40%. Reziduul era un asfalt de densitate 1,04 şi punct de solidificare 15°C. Asemănător, s-a realizat în Germania (1922) o instalaţie de 1 t/zi, care conţinea trei vase de reacţie (convertizoare) în serie, încălzite în băi de plumb topit. Convertizoarele, cilindrice orizontale, aveau agitatoare mecanice cu palete. Pasta de cărbune-ulei, cu un adaos de 5% oxid de fier, dă, după o hidrogenare timp de 2 ore, următoarele randamente (faţă de cărbunele anhidru şi fără cenuşă): 40—45% ulei, 35% reziduu, 20% gaz.

Se indică pe scurt cîteva procedee reprezentative realizate în aparaturi diferite:

1. *Procedeul Bergius aplicat unor reziduuri asfaltoase:*

Materia primă: densitate 0,934/15°C, conţinut de carbon 85,91%, conţinut de hidrogen 11,76%. Se adaugă oxid de fier, circa 6,25% în raport cu materia primă (acesta are rolul de a fixa sulful, sulfura de fier formată acţionează apoi drept catalizator).

Condiţiile procesului: presiunea iniţială este de 50 at şi creşte pînă la 125 at, în acelaşi timp (86 min.) în care temperatura creşte pînă la 455°C; reacţia se petrece la 125 at şi 455°C, în timp de 1 oră; răcirea se face în 86 min, presiunea scăzînd pînă la 34 at.

Randamentele: 90,5% lichid (faţă de reziduul asfaltos iniţial) şi 250 l gaze pentru 1 kg de reziduu asfaltos iniţial. Lichidul are densitatea 0,808 la 15°C şi următoarea distilare Engler:

	% vol.	% greut.
fracţiunea 36—150°C	42,5	31,6
„ 150—210°C	16,0	13,2
„ 210—300°C	8,0	14,7
reziduu (fluid, $d_4^{15} = 1{,}08$) . .	—	33,7
pierderi de distilare	—	6,8

Compoziţiile diferitelor fracţiuni în % greutate de carbon şi hidrogen sînt:

	C	H_2
fracţiunea 36—170°C	85,17	14,19
„ 170—230°C	87,21	12,44

Gazele au compoziţia următoare (în % vol.): 1,2% $CO_2 + H_2S$; 30,4% H_2; 9,4% CO; 47,8% C_nH_{2n+2}; 9% N_2; 2,2% alte hidrocarburi.

2. *Procedeul Bergius aplicat unui gudron de uzină de gaz* (fracţiunea de la distilare, mai grea de 230°C);

Materia primă: densitate 1,144 la 15°C, conţinut de carbon 87,56%, conţinut de hidrogen 6,04%, distilare Engler: punct iniţial — 236°C; la 236—270°C distilă 9,1% greut.; la 270—330°C distilă 22,6% greut.; reziduu 66,9%; pierderi 1,4%. Se adaugă 5,8% oxid de fier (faţă de materia primă).

Condiţiile procesului (în două perioade):

În perioada întîi, presiunea iniţială este 50 at şi creşte pînă la 105 at în acelaşi timp (80 minute) în care temperatura creşte pînă la 478°C; reacţia se petrece la 478°C şi 105 at, în timp de 1 oră; răcirea se face în 80 minute, presiunea scăzînd pînă la 32 at.

În perioada a doua, presiunea iniţială este 50 at şi creşte pînă la 136 at, în acelaşi timp (80 minute) în care temperatura creşte pînă la 478°C, reacţia se petrece la 478°C şi 136 at, în timp de 2 ore; răcirea se face în 80 minute, presiunea scăzînd pînă la 40 at.

Randamentele: 84,5% lichid (faţă de gudronul iniţial) şi 320 l gaze pentru 1 kg de gudron iniţial. Lichidul are densitatea 1,041 la 15°C şi distilarea Engler: punct iniţial 77°C; la 77—100°C distilă 3% vol; la 100—130°C distilă 4% vol.; la 130—170°C distilă 8% vol.; la 170—230°C distilă 21% vol.; fracţiunea 0—230°C, considerată global, are densitatea 0,908 la 15°C şi reprezintă 32,7% (greutate); reziduul > 230°C are densitatea 1,025 la 15°C şi reprezintă 65,5% (greutate); distilarea, în continuare,

dă între 230°C şi 270°C, 16% vol. şi între 270 şi 330°C, 16% vol.; fracţiunea 230 — 330°C, considerată global, reprezintă 32,8% greut., iar reziduul > 330°C are densitatea 1,172 la 15°C şi reprezintă 33,5% greut. Compoziţia fracţiunilor este dată în tabela 49.

Gazele au compoziţia următoare (în % vol.): 1% $CO_2 + H_2S$; 48% H_2; 3% CO; 39,6% C_nH_{2n+2}; 7,8% N_2; 0,6% alte hidrocarburi.

Tabela 49. Compoziţia fracţiunilor obţinute prin aplicarea procedeului Bergius la un gudron de huilă

Fracţiunea	C %	H %
0—170°C . . .	83,48	11,26
170—230°C . . .	85,09	8,56
230—330°C . . .	88,48	7,31

3. *Procedeul Bergius aplicat unui amestec 2 : 1 de cărbune (huilă) cu ulei mijlociu de gudron (în două perioade)*:

În perioada întîi, presiunea iniţială este de 100 at şi creşte pînă la 230 at, în acelaşi timp (70 minute) în care temperatura creşte pînă la 434°C; reacţia se petrece la 434°C în timp de 2 ore, presiunea scăzînd de la 230 at la 180 at; răcirea se face în 70 minute, presiunea scăzînd la 65 at.

În perioada a doua, presiunea iniţială este de 80 at şi creşte pînă la 200 at, în acelaşi timp (70 minute) în care temperatura creşte la 434°C; reacţia se petrece la 434°C, în timp de 2 ore, presiunea scăzînd de la 200 at la 170 at; răcirea se face în 70 minute, presiunea scăzînd la 65 at.

α) **Hidrogenarea în faza lichidă.** Actualmente, hidrogenarea directă a cărbunilor se face în două faze, fie în instalaţii deosebite, fie în aceeaşi instalaţie, în serie. În schema din fig. 32 se vede principiul procesului de *hidrogenare în faza lichidă* a cărbunelui. Acesta este de fapt un proces în sistem eterogen: faza solidă (cărbunele) dispersată în faza lichidă (uleiul) reacţionînd cu hidrogenul gazos. În afară de procesele mecanice necesare înainte de hidrogenarea cărbunelui (măcinare, sortare, descenuşare etc.) se menţionează printre procesele de pretratare, neutralizarea constituenţilor bazici ai materei minerale din cărbune, precum şi alte acţiuni, privind existenţa unora din elementele conţinute în cărbune. În diferite patente se recomandă (1934—1935) folosirea, înainte de hidrogenare, a unui adaos: un acid (acid clorhidric, sulfuric, azotic, acetic, naftalin-sulfonic, formic, fosforic) sau diferite săruri. Aceste tratamente nu au fost generalizate, deoarece pentru unii cărbuni au fost găsite chiar dăunătoare [22], pentru procesul de hidrogenare care urmează. S-au recomandat diverse alte tratamente ca de exemplu:

— oxidarea parţială a cărbunelui cu aer, la 120—350°C;

— oxidarea cu oxizi de azot (pentru cărbunii cu mai mult de 84% carbon, faţă de cărbunele fără apă şi fără cenuşă);

— impregnarea cărbunelui cu sulf sau compuşi organici cu sulf (acest fapt poate fi favorabil prin acţiunea catalitică a sulfului; v. mai departe);

— încălzirea la 300—400°C, în atmosferă inertă, servind la eliminarea oxigenului ca bioxid de carbon şi mărind deci proporţia de hidrogen utilizabil. Acest procedeu este în special indicat pentru lignit şi turbă, unde pînă la 90% din oxigenul total al cărbunelui uscat poate fi eliminat ca bioxid de carbon. Acelaşi rezultat se obţine prin tratare cu soluţie de hidroxid de sodiu la 300—350°C;

— adăugare de tetraclorură de carbon (0,5—1% faţă de cărbune) pentru a anihila influenţa dăunătoare a oxizilor metalelor alcalino-pămîntoase (în special a calciului) şi a magneziului. Cărbunele măcinat şi eliberat de cenuşă pînă la maximum 10% se introduce în fabricaţie şi i se reduce conţinutul de cenuşă pînă la maximum 1%, după care este amestecat cu „uleiul suport", rezultat din procesul de hidrogenare (deci, recirculat) şi introdus în circuit la 200—700 at, împreună cu hidrogenul.

Scanned with OKEN Scanner

Efectul pe care poate să-l aibă presiunea în sistem, asupra conversiunii în faza lichidă la 445° C, fără catalizator, se poate urmări din cifrele exemplificatoare din tabela 50.

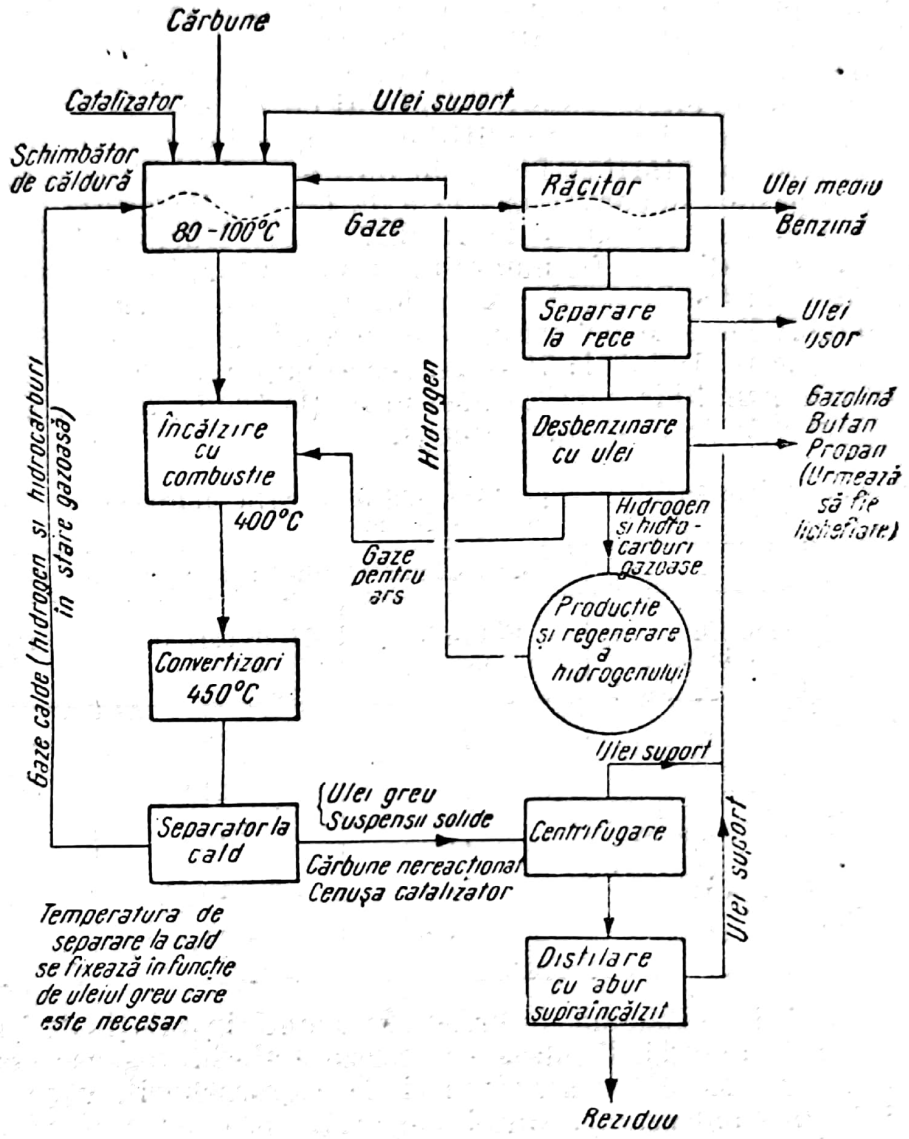


Fig. 32. Schema de principiu a hidrogenării cărbunelui într-o singură fază (lichidă).

Tabela 50. Influența presiunii asupra conversiunii în fază lichidă la 445°C, fără catalizator

Presiunea, în at		Produse, în %		
inițială	maximă	solide	apă	ulei
80	203	41,2	—	37,2
100	245	26,1	6,1	50,2
120	283	21,6	6,4	56,7

Pentru un proces tehnologic, unul din punctele importante ale instalaţiei este separatorul la cald (v. fig. 32), în care temperatura se fixează în funcţie de uleiul greu ce este necesar cantitativ, respectiv calitativ. Natura uleiului suport are influenţă asupra producţiei. Deoarece în urma succesivelor recirculări, se poate produce o îngreunare a uleiului greu, se preferă să se regleze separarea la cald, aşa încît să rezulte un ulei greu mai uşor şi în cantitate mai mare (excesul se distilă sau hidrogenează în faza vapori sau serveşte la fabricarea uleiurilor lubrifiante). Datorită faptului că reacţia de hidrogenare este puternic exotermă, menţinerea condiţiilor de operaţie este în general foarte severă. Reglarea temperaturii se face prin injectare de hidrogen rece. Timpul de staţionare al pastei în convertizor este de 1—2 h. Proporţia de catalizator depinde de parametrii procesului de cataliză (v. mai departe). Temperatura, de 400 — 480° C, se realizează fie numai în preîncălzitor, fie şi în convertizoare. Convertizoarele industriale au, de exemplu, 1,2 m diametrul interior şi 12 m înălţime; volumul lor este determinat de timpul de contact necesar pentru catalizatorul respectiv. În tabela 51 se dau, ca exemplu, randamentele în diverse produse, rezultate prin hidrogenarea unei huile (la 400°C, 200 at, cu un catalizator format din 0,5% SnS + 0,5% MoO_3).

Tabela 51. Randamentele în diverse produse, obţinute prin hidrogenarea cu catalizator a unei huile

Timpul de contact, în h	% faţă de cărbunele anhidru şi fără cenuşă			
	Insolubile în benzen	Solubile în benzen	Hidrocarburi gazoase	Hidrogen absorbit
4	0	72	33,8	12,5
2	3	74	21,8	6,9
1,8	6,8	77	18	7,4
1,64	7,9	77,5	16	5,7
1,5	13,4	68,5	14,6	6,2

În fig. 33 se dă o schemă de principiu a unei instalaţii de hidrogenare a cărbunilor în faza lichidă. Produsele vaporizate ale hidrogenării cărbunelui, sînt duse, de către excesul de hidrogen şi de hidrocarburile gazoase formate în reacţie, într-un condensator. Gazele separate de condensat se spală, sub presiune, cu ulei, pentru a îndepărta hidrocarburile prin absorbţie. Hidrogenul rămas neabsorbit reintră în proces. Cenuşa cărbunelui şi cărbunele nereacţionat sînt descărcate, în suspensie, în ulei greu. Prin distilarea produselor lichide obţinute se separă trei fracţiuni:

— benzina (de exemplu, pînă la 200°C);
— uleiul mediu (între 200°C şi 300°C);
— uleiul greu (> 300°C).

Fracţionarea se poate face şi astfel:

— fracţiunea 0—170°C, benzină provenind din hidrogenarea în fază lichidă;

— fracţiunea 170—220°C, ulei mediu, care, fie că se foloseşte direct, după eliminarea fenolilor şi rafinare, fie că serveşte ca materie primă pentru hidrogenare în faza vapori;

Scanned with OKEN Scanner

— fracțiunea >220°C, ce se supune hidrogenării în faza vapori.

Reziduurile grele, lichide, pot fi cocsificate după amestecare cu huilă. Cocsul rezultat poate folosi în gazogene, pentru alimentarea cu hidrogen a instalației.

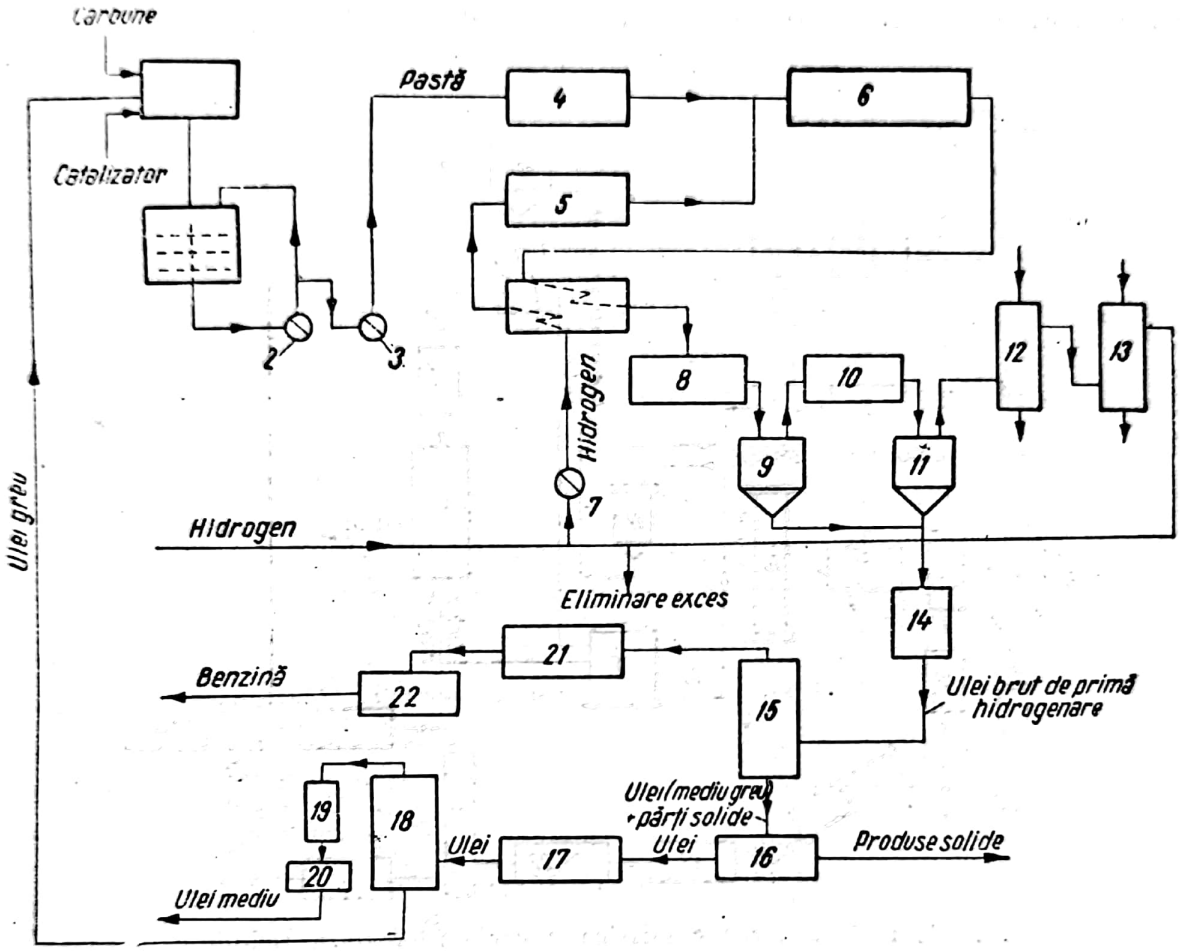


Fig. 33. Schema de principiu a unei instalații de hidrogenare în faza lichidă:
1 — amestecător; *2* — pompă de recirculație; *3* — pompă de alimentare; *4* — încălzitor pentru pastă; *5* — încălzitor pentru hidrogen; *6* — convertizor pentru fază lichidă; *7* — pompă de circulație; *8* — răcitor I; *9* — colector de condensat I; *10* — răcitor II; *11* — colector de condensat II; *12* — coloană pentru eliminat hidrogen sulfurat; *13* — demetanizor; *14, 17* — încălzitoare; *15* — coloană pentru distilat benzină; *16* — centrifugă; *18* — coloană pentru distilat ulei; *19, 21* — condensatoare; *20, 22* — colectoare.

Benzina se colectează ca atare, uleiul mediu urmează să fie hidrogenat în faza vapori, iar uleiul greu se recirculă.

Randamentele, în procesul descris, sînt de ordinul următoarelor cifre:

Apă, hidrogen sulfurat, amoniac	6%
Hidrocarburi gazoase	15%
Benzină	14%
Ulei mediu	60%
Reziduu netransformat	5%
	100%

În schema (mai detaliată) din fig. 34, pasta separată din produsul convertit este centrifugată; partea solidă se supune semicarbonizării pentru recuperarea uleiului greu, care reintră în circuit, şi a reziduului solid (semicocsul), care poate fi ars.

În tabela 52 se dă un exemplu de ulei brut obţinut de la hidrogenarea în fază lihidă a cărbunelui (70—75% faţă de cărbunele iniţial).

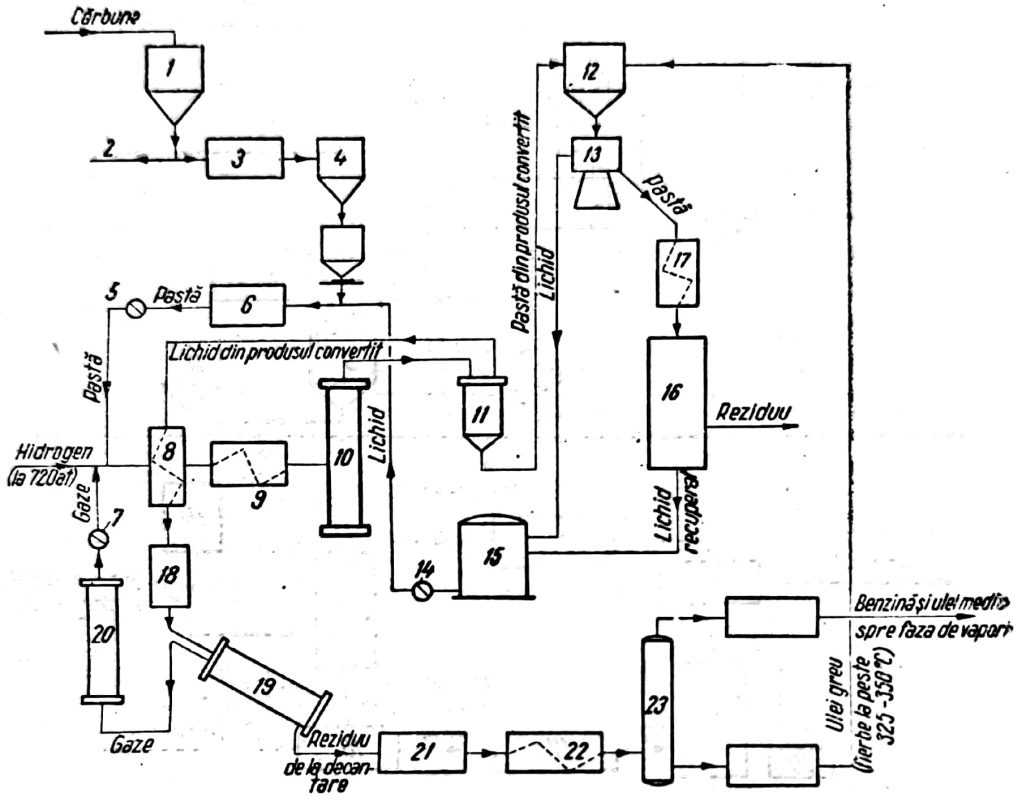


Fig. 34. Hidrogenarea catalitică a cărbunilor (faza lichidă):
1 — rezervor de cărbuni; *2* — arzător; *3, 6* — mori; *4* — ciclon; *5* — pompă pentru pastă la 720 at; *7* — pompă de circulaţie; *8* — schimbător de căldură; *9, 17* — preîncălzitor; *10* — convertizor; *11* — decantor pentru produsul convertit; *12* — amestecător; *13* — centrifugă; *14* — pompă; *15* — colector de ulei de la „centrifugare" şi de la „semicocsificare"; *16* — semicocsificare; *18* — răcitor cu apă; *19* — recipient la presiune înaltă; *20* — spălător cu ulei; *21* — recipient de ulei la presiune atmosferică; *22* — încălzitor; *23* — coloană de fracţionare.

Hidrogenul fixat a reprezentat 6,5% greut. faţă de cărbunele iniţial (fără apă şi cenuşă).

Un exemplu de benzină obţinută din lignit (63 kg benzină rafinată din 1 t cărbune) se dă în tabela 53.

Una din problemele cele mai grele, implicate de hidrogenarea cărbunilor este pomparea pastei de cărbune-ulei, precum şi descărcarea reziduurilor solide care conţin cenuşa cărbunelui, cărbunele nereacţionat şi particulele de catalizator (eroziunea aparaturii).

β) **Hidrogenarea în faza vapori**, a cărei schemă de principiu se dă în fig. 35, are, în general, aceeaşi linie a fluxului. Catalizatorul este în strat fix, în

Tabela 52. Caracteristicile unui ulei brut obținut prin hidrogenarea în fază lichidă a (cărbunelui 70—75% față de cărbunele inițial)

Densitate	0,970—0,980
Distilare, în %:	
0—100°C	5,2
la 150°C	12,6
la 200°C	27,5
la 300°C	87,5
Punct de inflamabilitate (Pensky), în °C	124
Putere calorifică superioară, în kcal/kg	9 700
Conținut de carbon în %	90,1
Conținut de hidrogen în %	8,4
Conținut de azot, în %	1,1
Conținut de sulf, în %	0,2
Conținut de fenoli (solubili în soluție de NaOH), în %	10

Tabela 53. Caracteristicile unei benzine obținute din lignit

Hidrocarburi etilenice, în %	6,5
Hidrocarburi aromatice, în %	9,7
Gume actuale, în mg/100 cm³	3,8
Gume potențiale, în mg/100 cm³	7,5
Tensiune de vapori (Reid)	68
Cifră octanică	69
Cifră octanică cu 0,08% TEP	84

convertizori (de exemplu, 1—2 volume de ulei lichid pentru 1 volum de catalizator pe oră). Aceştia au 1,8 m diametru şi 16,5 m înălțime sau pot fi constituiți din fascicule multitubulare, cu diametre mici şi lungime mare. În această instalație nu mai este necesar separatorul cald şi nu există ciclul uleiului greu. Uleiul mediu de la faza lichidă (de exemplu, 200—300°C) este vaporizat într-un curent de hidrogen de 10—20 ori volumul vaporilor (350—700 m³ hidrogen pentru 1 t ulei mediu supus hidrogenării). Hidrogenul care se combină reprezintă circa 10% față de hidrogenul introdus şi, respectiv, 4,5—6% față de uleiul supus operației. Amestecul se preîncălzeşte la 480—510°C (această temperatură depinde de catalizator; pentru catalizatori mai activi este necesară o temperatură de 400—460°C). Presiunile de regim sînt între 200 şi 700 at.

Scanned with OKEN Scanner

Influenţa presiunii asupra randamentului de benzină într-un proces de hidrogenare în faza vapori la 480°C şi cu timpuri de contact constante a gudronului de temperatură joasă, este ilustrată de cifrele din tabela 54.

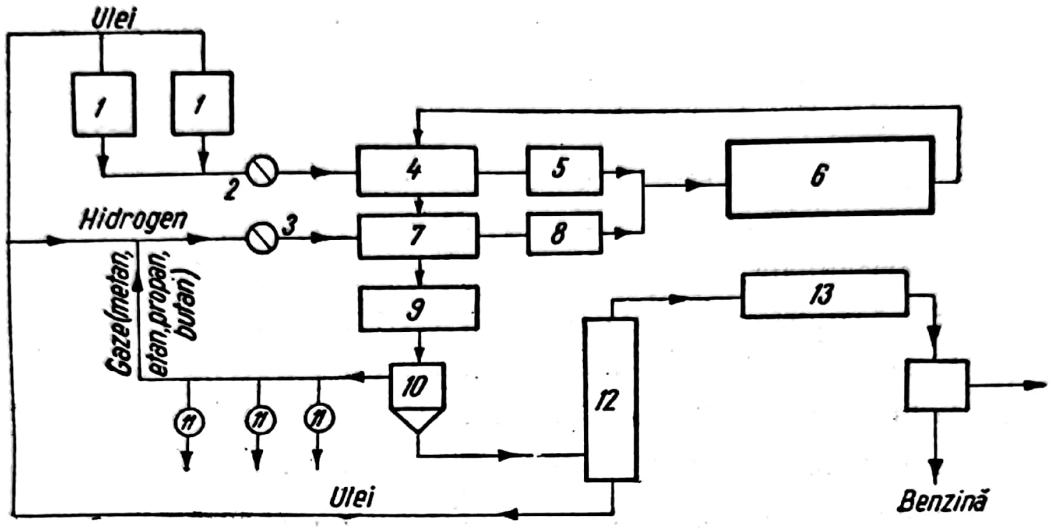


Fig. 35. Schema de principiu a unei instalaţii de hidrogenare în faza vapori: *1* — rezervoare de ulei; *2* — pompă de alimentare; *3* — pompă de circulaţie; *4, 7* — schimbătoare de căldură; *5* — încălzitor de ulei; *6* — convertizor; *8* — încălzitor hidrogen; *9* — răcitor; *10* — colector de condensat; *11* — spălare de gaze; *12* — coloană pentru distilat benzină; *13* — condensator.

Tabela 54. Influenţa presiunii asupra randamentului de benzină într-un proces de hidrogenare, în fază vapori, la 480°C şi cu timpuri de contact constante, a gudronului de temperatură joasă

Presiunea, în at	100	150	200	300	400
Benzină, în % greut. (faţă de gudron)	35,4	36,3	41	41,8	42,2

Randamentele medii ale procesului de hidrogenare în faza vapori sînt de ordinul:

apă	5%	(faţă de uleiul mediu)
gaze	7—20%	
benzină	85—93%	

Se obţine astfel, din huilă, în total (faza lichidă plus faza vapori) 65—70% benzină faţă de materia organică din cărbunele iniţial.

Caracteristicile unei benzine de hidrogenare, fracţionată la 0—170°C, se dau în tabela 55.

În fig. 36 se dă o schemă (mai detaliată) a unei instalaţii moderne de hidrogenare în faza vapori a uleiului mediu.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 55. Caracteristicile unei benzine de hidrogenare fracţionată la 0—170°C

Densitate	circa 0,800
Distilare:	
punct iniţial, în °C	75
la 100°C, în %	22,5
la 150°C, în %	86,5
punct final, în °C	169
Conţinut de hidrocarburi etilenice, în %	2
Conţinut de hidrocarburi aromatice, în %	45,5
Conţinut de sulf, în %	0,003
Cifră octanică	76,5

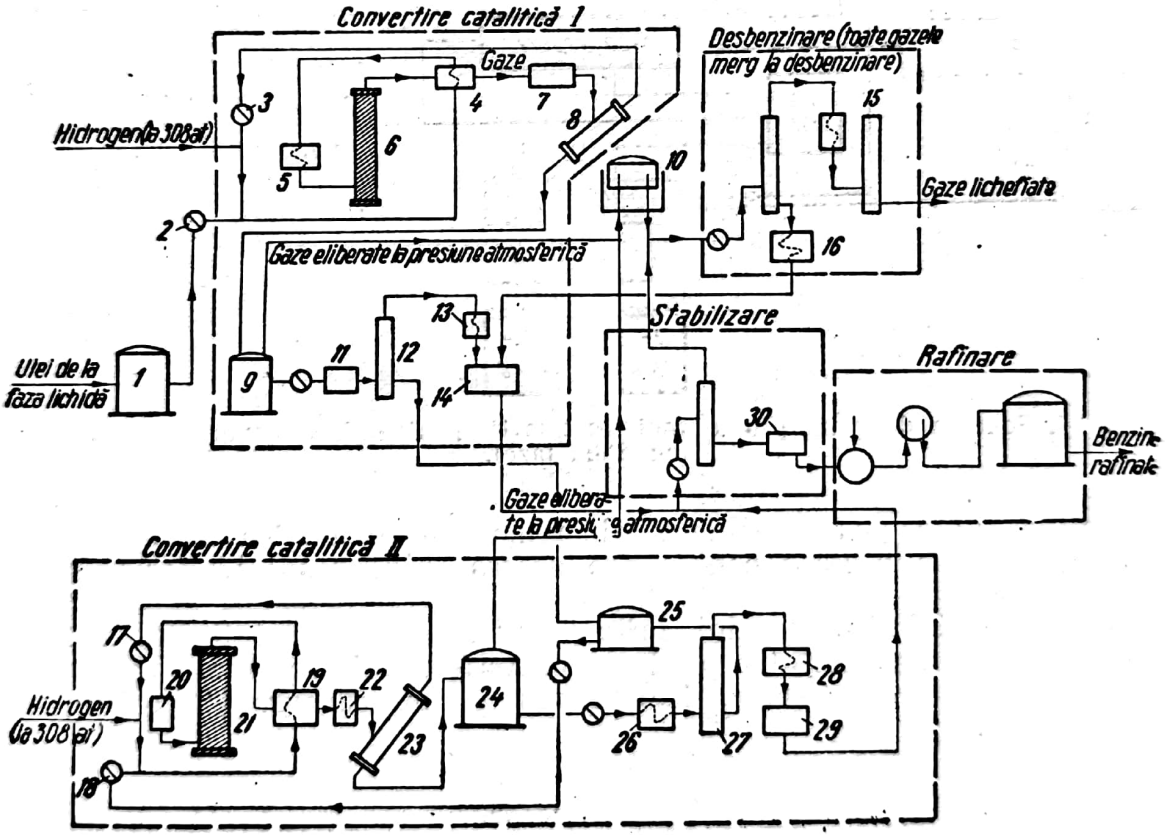


Fig. 36. Hidrogenarea catalitică a uleiului mediu în faza vapori:
1 — rezervor de ulei mediu; *2, 18* — pompe de ulei; *3, 17* — pompe de circulaţie; *4, 19* — schimbătoare de căldură; *5, 20* — preîncălzitoare; *6* — convertizor I; *7, 13, 15 22, 28* — răcitoare; *8, 23* — recipient la presiune înaltă; *9, 24* — rezervor de material convertit; *10* — gazometru; *11, 26* — încălzitoare; *12, 27* — coloane; *14, 29* — recipienţi de benzină brută; *16* — răcitor de benzină brută; *21* — convertizor II; *25* — recipient de ulei mediu; *30* — recipient de benzină stabilizată.

Scanned with OKEN Scanner

La hidrogenarea în faza vapori, a gudroanelor de semicarbonizare, se obţin randamente de benzină (20—200°C) faţă de gudron, de ordinul:

— 100% vol., respectiv 72% greut;
— constituită din: 68% hidrocarburi saturate,
30% hidrocarburi aromatice,
2% hidrocarburi olefinice,

cu un consum de hidrogen de circa 10% greut., faţă de gudronul prelucrat.

Pentru cazul cînd cele două faze (lichidă şi vapori) sînt cuprinse în aceeaşi instalaţie, se dă schema de principiu din fig. 37.

Benzina recuperată cu cărbune activ (putînd reprezenta circa 5% din totalul produselor lichide ale hidrogenării) are, de exemplu, densitatea 0,750 şi distilă pînă la 150°C.

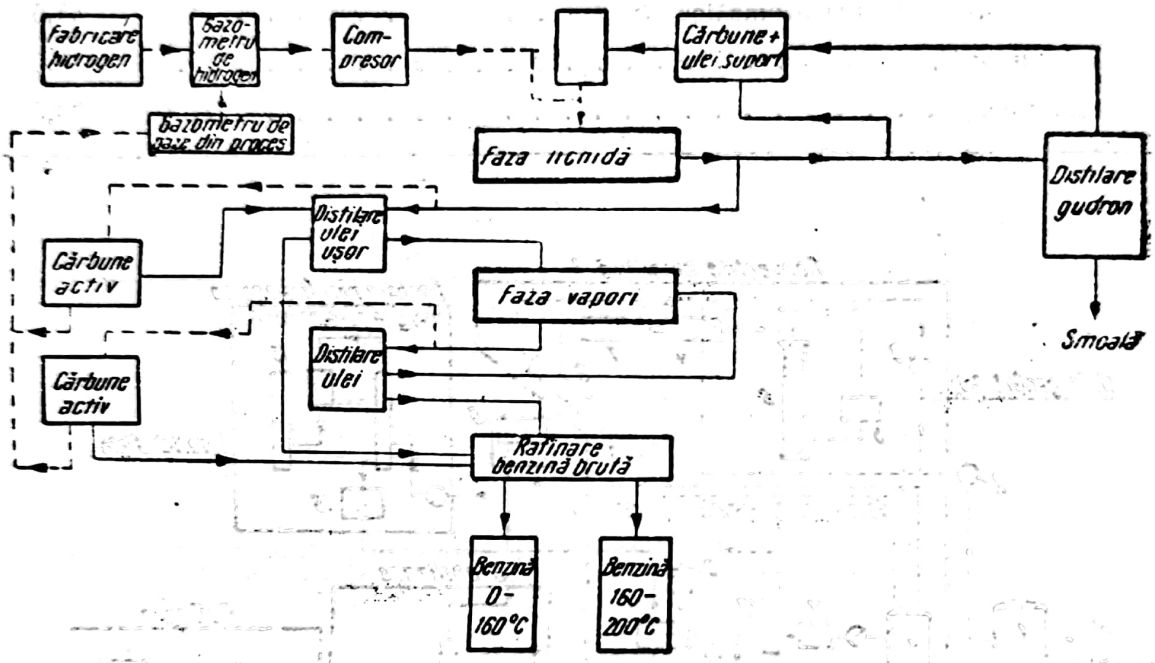


Fig. 37. Schema de principiu a unei instalaţii pentru hidrogenarea cărbunilor (cu două faze).

În general, se poate obţine 1 t benzină din circa 4,5 t cărbune (huilă), inclusiv cărbunele necesar pentru producerea hidrogenului, forţei şi aburului necesare.

Factorii fizici ai procesului, influenţînd activitatea catalizatorilor, influenţează cantitatea şi calitatea produselor. Astfel, ridicarea temperaturii favorizează formarea aromaticelor, deci formarea unor carburanţi cu proprietăţi antidetonante.

b) Catalizatori

Avînd în vedere că scopul procesului de hidrogenare este obţinerea, din convertirea materiei prime, a unei producţii maxime de benzină cu caracteristici satisfăcătoare, folosind o cantitate cît mai mică de hidrogen, rentabilitatea procesului de hidrogenare catalitică depinde de activitatea catalizatorului, atît sub aspectul cantităţii de benzină produsă şi calităţii acesteia, cît şi sub aspectul vieţii catalizatorului. Astfel, parametri importanţi sînt

nu numai natura chimică a acestuia, ci şi concentraţia şi structura lui fizică, (starea de dispersie).

Activitatea catalizatorului nu este totuşi legată printr-o relaţie de proporţionalitate simplă de suprafaţa totală; de asemenea, cînd catalizatorul se sinterizează la temperatură înaltă, activitatea descreşte de cîteva ori mai repede decît suprafaţa.

Temperatura optimă a procesului este determinată de activitatea catalizatorului.

La temperaturile de 400—500°C, s-a dovedit că raportul între viteza reacţiilor de hidrogenare şi viteza reacţiilor de descompunere termică este favorabil primelor, astfel încît procesul industrial poate fi rentabil.

Sînt însă şi alţi factori care în raport cu temperatura intervin în procesul de hidrogenare, astfel:

— solubilitatea molară a hidrogenului, în hidrocarburi, creşte cu temperatura, de exemplu la 200 at, după cum se vede din exemplul dat în tabela 56;

Tabela 56. Variaţia solubilităţii molare a hidrogenului, în hidrocarburi, cu temperatura la 200 at

Temperatura, în °C	25	100	200	300	350
1 H/kg ulei	13	18	28	37	39

— datorită ridicării temperaturii se micşorează efectul de întîrziere pe care-l provoacă adsorbţia materiilor bituminoase pe catalizatorul de contact;

— efectul temperaturii şi mărimii granulelor asupra vitezei de depolimerizare şi dezvoltare a materiilor cărbunoase.

Căldura de dizolvare a hidrogenului, calculată din datele de mai sus, este de 9 500 cal pentru intervalul 25—100°C şi ajunge la 16 000 cal, pentru intervalul 200 — 300°C.

Importanţa temperaturii la care se lucrează rezultă şi din faptul că la temperaturi joase se produc mai puţine hidrocarburi gazoase (CH_4, C_2H_6) şi că temperaturile înalte pot duce la sinterizarea catalizatorului, micşorîndu-i astfel suprafaţa specifică, deci activitatea. În tabela 57 se dau unele cifre care ilustrează efectul temperaturii asupra hidrogenării unei huile (timp de contact 2 ore; catalizator 0,5% SnS + 0,5% MoO_3; presiune 200 at).

Tabela 57. Efectul temperaturii asupra hidrogenării unei huile

Temperatura, în °C	% greut. faţă de cărbune anhidru şi fără cenuşă			
	Insolubile în benzen	Solubile în benzen	Hidrocarburi gazoase	Hidrogen absorbit
420	16,3	73	10,4	5,8
433	11,3	71	20,7	6,1
447	7,2	67	35,2	7,7
459	6,3	57	39,8	7,8

Scanned with OKEN Scanner

Din experienţe făcute în laborator în 1943 [26] (asupra unui amestec 1 : 1 de cărbune cu tetralină, la care s-a adăugat 1% sulfură de staniu, şi sub o presiune de hidrogen, iniţială, de circa 70 at) s-au tras unele concluzii în ceea ce priveşte fazele reacţiei de lichefierea cărbunelui prin hidrogenare:

a) Viteza de absorbţie a hidrogenului este determinată, la diferite temperaturi, de următoarele reacţii (care la nivelul respectiv de temperatură reprezintă reacţia cea mai lentă):

— la 300—370°C, difuziunea hidrogenului dizolvat prin pelicula de lichid de pe suprafaţa cărbunelui şi catalizatorului;

— peste 370°C, reacţia dintre vehiculul de hidrogen (o hidrocarbură hidroaromatică) şi oxigenul şi grupările nesaturate ce se află în produsele de descompunere ale cărbunelui.

Aceste reacţii sînt, în mare măsură, necatalitice; reacţia de regenerare a vehiculului de hidrogen este accelerată de catalizator şi de presiunea ridicată a hidrogenului.

b) Temperatura este factorul cel mai important legat de viteza de consumare a hidrogenului. Astfel, la temperaturi relativ scăzute şi cu consumuri mici de hidrogen se pot totuşi realiza atît viteză mare de eliminare a oxigenului, cît şi „lichefiere“ aproape completă a cărbunelui.

c) În afară de faptul că viteza de formare a hidrocarburilor gazoase este foarte puţin influenţată de catalizatorul prezent (sulfura de staniu), sînt valabile şi pentru aceasta cele spuse mai sus despre viteza de consumare a hidrogenului. Analog, şi pentru viteza de formare a bioxidului de carbon sînt valabile considerentele menţionate în cele de mai înainte, despre viteza de eliminare a oxigenului (şi despre viteza de transformare în lichid a cărbunelui).

d) Viteza de formare a amoniacului nu se încadrează în consideraţiile făcute mai sus pentru celelalte reacţii de la hidrogenarea cărbunelui. La început, viteza de formare a amoniacului este foarte mică şi sensibil aceeaşi la orice temperatură; apoi pentru temperaturi mai mari de 370°C viteza creşte repede, pentru a nu începe să descrească (cu trecerea timpului) decît după ce s-a îndepărtat 25% din azotul total.

e) Vitezele tuturor celorlalte reacţii de la hidrogenarea cărbunelui cresc foarte mult la început şi apoi descresc brusc la timpuri mai prelungite.

Literatura patentelor pentru catalizatori în acest proces este foarte bogată. S-au scos brevete pentru un număr foarte mare de substanţe: halogenii, folosiţi fie singuri, fie cu hidroxid de staniu sau molibdat de amoniu; acidul clorhidric (care dă cel mai mic procent de substanţe insolubile); iodul (care dă cel mai ridicat procent de uleiuri distilabile); clorurile şi iodurile, fosforul, arsenul, seleniul, telurul s-au dovedit favorabili pentru hidrogenarea cărbunilor; hidrura de seleniu are un efect selectiv, favorizînd hidrogenarea naftalinei şi întîrziind hidrogenarea *m*-crezolului şi fenolilor în general; oxidul de wolfram singur este inactiv în procesul de hidrogenare, însă dă un catalizator bun în amestec 1 : 1 cu sulf; etc.

Înseşi materiile minerale conţinute în cărbunele original au prin natura lor chimică un rol catalizator. Astfel, compuşii de germaniu au activitate favorabilă, în vreme ce oxizii metalelor alcalino-pămîntoase (în special, de calciu şi magneziu) au influenţă defavorabilă. Experimental, s-a stabilit de asemenea influenţa catalitică considerabilă a pereţilor metalici ai convertizoarelor (oţeluri cu crom-molibden). Această influenţă este mai mică la convertizoarele cu diametre mari şi devine foarte importantă la convertizoarele constituite din fascicule de tuburi lungi şi cu diametre mici).

Scanned with OKEN Scanner

Printre primii catalizatori folosiţi pentru hidrogenare este oxidul de nichel, care însă este repede otrăvit de către compuşii de sulf, inevitabili în procesele care folosesc ca materie primă cărbunii sau gudroanele de cărbuni.

S-au folosit de asemenea compuşi de staniu, ca de exemplu hidratul stanos (în proporţie de 0,1% faţă de materia primă) şi oxalatul de staniu în proporţie de 0,03% faţă de cărbune). Sulfura stanoasă este un catalizator activ pentru faza lichidă.

Pentru hidrogenarea în faza lichidă au fost întrebuinţaţi catalizatorii de nichel şi fier, un pas important realizîndu-se prin punerea la punct a catalizatorilor de zinc şi molibden.

În prezent, prin folosirea catalizatorilor cu metale aparţinînd grupei a VI-a a sistemului periodic şi, în special, cu molibden şi wolfram, s-au realizat condiţiile de rezistenţă faţă de sulf şi compuşii lui, şi de regenerare. Aceasta se face prin încălzire în aer la 500°C; în modul acesta, durata catalizatorilor este satisfăcătoare, ajungîndu-se în cazuri practice, prin dimensionare adecvată a aparaturii, respectiv a patului de catalizator, în raport cu debitul instalaţiei, la durata de 1 an pentru catalizatorii de molibden, şi la 2—3 ani pentru cei de wolfram. Problema rezistenţei faţă de compuşii de sulf a fost eliminată, catalizatorii fiind sulfuri de molibden şi de wolfram, a căror activitate este cu atît mai mare, cu cît concentraţiile respective de sulf sînt mai mari. Astfel, trisulfura de molibden este mai activă decît bisulfura. M. G. Makh [22] a studiat diverşi catalizatori şi a găsit că cel mai înalt randament de benzină este dat de un amestec de 1 : 1 de trisulfură de molibden şi caolin. De asemenea, structura microcristalină a trisulfurii este mai favorabilă decît structura cristalină a bisulfurii.

Pentru ca trisulfura de molibden să nu se descompună la temperaturi înalte, dînd bisulfura mai puţin activă, trebuie menţinută o presiune ridicată de hidrogen sulfurat în camerele de reacţie. La fel, pentru a menţine activitatea sulfurii de wolfram (superioară sulfurii de molibden), se adaugă sulf, fie elementar, fie ca hidrogen sulfurat, care poate fi scos din produsul final şi readus în ciclu. În acest caz, produsul brut obţinut se depozitează în absenţa aerului, pentru a evita oxidarea hidrogenului sulfurat în sulf elementar. S-a dovedit [30] că hidrogenul sulfurat folosit cu un catalizator de molibden favorizează hidrogenarea naftalinei, *m*-crezolului şi, în general, uleiurilor de gudron.

S-a preparat (1925) un catalizator pe bază de molibden, rezistent la sulf, care dădea un volum de benzină pentru un volum de gudron supus hidrogenării. Totuşi, lucrările au rămas la stadiul de laborator, aplicarea industrială dovedindu-se neeconomică, din cauza vieţii scurte a catalizatorului. Pentru stabilizarea stării de diviziune s-a folosit fosfomolibdatul de amoniu.

Folosirea sulfurii de wolfram pentru hidrogenarea în faza vapori, dădea o benzină de natură naftenică, cu cifra octanică 68—70. Pentru obţinerea benzinelor aromatice cu cifre octanice mari, s-au folosit atunci catalizatorii pe suport: 70—90% suport (de alumină, de pămînt decolorant, sulfură feroasă sau sulfură manganoasă) şi 10—30% agent activ (sulfură de molibden, respectiv de wolfram).

Catalizatorul de molibden se poate prepara din molibdat de amoniu (25% pe un suport de pămînt activ), care la temperatura de 500°C pierde amoniac, formînd apoi, sub acţiunea hidrogenului sulfurat din compuşii cu sulf ai gudronului, sulfura de molibden.

În acest fel, viaţa unui catalizator, pentru un ciclu de fabricaţie, era de 300 volume gudron pentru un volum de catalizator, respectiv de 400 părţi,

Scanned with OKEN Scanner

în greutate, gudron, pentru o parte, în greutate, de catalizator (adică 0,25% greut.).

La Leuna, se folosea pentru hidrogenarea în faza lichidă, un catalizator („K 2500") pe bază de molibden şi de magneziu, iar pentru faza vapori, un amestec de oxid de molibden (hidrogenul sulfurat provenit din materia primă dădea sulfura de molibden), cu oxid de magneziu şi oxid de zinc. Se menţionează ca exemple două instalaţii: Ruhrölwerke (Bottrop-Welheim) şi o instalaţie experimentală a lui Bureau of Mines (S.U.A.), care foloseşte pentru faza vapori un catalizator cu bază de molibden-crom-zinc-sulf dispersat pe pămînt decolorant şi care lucrează la 720 at.

Ca mod de lucru se citează, pentru faza vapori, hidrogenarea în două trepte (asemănătoare ca operaţie); în prima treaptă se produce saturarea cu hidrogen, proces realizat pe catalizator de sulfură de wolfram şi în a doua treaptă, procesul de hidrogenare destructivă, realizat pe catalizator de pămînt decolorant cu 10% sulfură de wolfram. Acest sistem (v. schema din fig. 34) a putut realiza temperaturi mai joase decît oricare alt sistem. S-a obţinut, prin această metodă, o benzină de aceeaşi calitate cu cea obţinută de I. G. Farbenindustrie în trei trepte:

— prima treaptă pe catalizator „5058" constituit din sulfură de wolfram;

— a doua treaptă foloseşte „6434" catalizator în diluţie, constituit din 10% sulfură de wolfram pe suport de pămînt activ;

— a treia treaptă foloseşte catalizatorul „DHD" (oxid de molibden pe alumină).

c) Materiale folosite pentru aparatură

Din cauza prezenţei hidrogenului sub presiune, materialul din care este constituită aparatura este supus coroziunii. La presiuni care nu depăşesc 50 at şi pînă la 400°C, se pot folosi oţeluri-carbon obişnuite cu conţinuturi normale de sulf şi de fosfor. La presiuni ridicate, hidrogenul reacţionează cu cărbunele din cementita oţelului, şi în loc de structură perlitică rezultă numai particule feritice, sparte de fisuri microscopice. Este aşa-numitul oţel cu „fragilitate de hidrogen".

Prin adăugare de crom, se măreşte considerabil rezistenţa oţelului la coroziunea faţă de hidrogen. Astfel, oţelurile cu 2,5% crom şi 0,5% molibden sînt potrivite pentru regimuri de 350—400°C şi 300—400 at. Nu este permisă alierea cu nichel, acesta mărind sensibilitatea la hidrogen.

Oţelurile cu peste 6% crom rezistă coroziunii de hidrogen la 400—600°C şi 300 at. La o proporţie de 12% crom, coroziunea devine neglijabilă. Adăugarea de vanadiu (pînă la de şase ori conţinutul de carbon) măreşte brusc rezistenţa la coroziunea de hidrogen.

d) Fabricarea hidrogenului

Industria de hidrogenare a cărbunilor sau gudroanelor este legată de producţia de hidrogen. În general, alegerea metodei de obţinere a hidrogenului este determinată de condiţiile locale, de existenţa unei anumite materii prime şi de sursele de energie. Consumul de hidrogen, la hidrogenarea gudroanelor de semicarbonizare, se poate calcula luînd în considerare:

— conţinutul de hidrogen al materiei prime, care se calculează (de exemplu) cu formula Kragoe (dată pentru produsele petroliere):

$$H_c = 26 - 15 \cdot d$$

Scanned with OKEN Scanner

în care: H_c este conținutul de hidrogen, în %;
d — densitatea la 15°C.
— conținutul de hidrogen în benzina obținută (calculat după aceeași formulă) — H_b;
— conținutul de hidrogen în hidrocarburile gazoase produse — H_g (luat ca medie pentru etan și propan: 0,19);
— cantitatea de hidrogen consumat (căutat) — H_d;
— randamentul de benzină (față de materia primă) — B.
Astfel:

$$H_d = \frac{H_g - B\,(H_g - H_b) - H_c}{100 - H_g}.$$

Unele dintre metodele de fabricare a hidrogenului industrial, necesar hidrogenării, pot furniza toată cantitatea de hidrogen necesară, iar altele pot acoperi numai parțial necesitățile procesului de hidrogenare.

Se poate folosi, după caz, una din metodele de fabricare de mai jos:
— prin comprimarea și lichefierea fracționată a gazului de cocserie;
— din apă, fie prin electroliză, fie prin reducere;
— din hidrocarburile gazoase, rezultate din însuși procesul de hidrogenare, prin una din următoarele căi:
descompunere termică,
combustie menajată,
oxidare cu vapori de apă.

Metoda electrolitică se aplică unde energia electrică este foarte ieftină, fiind necesară compensarea căldurii moleculare de formare a apei, teoretic 34,15 kcal pentru 1 g hidrogen, respectiv 3,5 kWh pentru 1 m³ de hidrogen. Randamentul practic al electrolizei este de 78—58% din cel teoretic, consumînd 4,5—6 kWh pentru 1 m³ hidrogen. Prin electroliză la presiuni mari, consumul de energie se micșorează.

Procesul de obținere a hidrogenului prin *reducerea vaporilor de apă cu fier*, la 550—800°C, nu se mai folosește.

Fabricarea hidrogenului prin *reducerea vaporilor de apă cu cărbune*, în generator, proces care se desfășoară în două faze:
— fabricarea gazului de apă,
— conversiunea oxidului de carbon,
este tratată în cap. IV, Combustibilii gazoși.

Hidrocarburile gazoase (rezultate în proces, circa 4% față de benzină) pot folosi pentru fabricarea hidrogenului necesar procesului de hidrogenare, fie *descompunîndu-le termic* după reacții de tipul:

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2,$$

fie *arzîndu-le* în cantitate insuficientă de oxigen.

$$2CH_4 + O_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2,$$

fie *oxidîndu-le cu vapori de apă*, cu sau fără catalizatori. Rezultă circa 50 m³ hidrogen pentru 1 kg hidrocarburi gazoase. Astfel, fără catalizatori, la 800°C metanul se poate transforma 90% după reacțiile (exoterme):

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

$$CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2$$

Practic, pentru favorizarea reacţiei a doua se lucrează la temperaturi de peste 600°C; totuşi, reacţia întîi este preponderentă.

Cu catalizatori cu baza de nichel se realizează această convertire în două trepte (compoziţia medie a hidrocarburilor gazoase rezultate de la hidrogenare fiind C_2H_6).

În treapta întîi:

$$C_2H_6 + 2H_2O \longrightarrow 2CO + 5H_2 \text{ (la 650—850°C).}$$

În treapta a doua se realizează conversiunea oxidului de carbon în bioxid de carbon:

$$2CO + 5H_2 + 2H_2O \longrightarrow 2CO_2 + 7H_2.$$

După eliminarea bioxidului de carbon (prin spălări) gazul rămîne cu 95—98% hidrogen.

Bilanţul este:

1 m³ hidrocarburi gazoase	3 m³ hidrogen
din vaporii de apă	4 m³ hidrogen
Total:	7 m³ hidrogen

Se menţionează pericolul pe care îl prezintă instalaţiile de hidrogenare şi anexele respective, datorită limitelor de explozie largi ale amestecurilor de aer cu hidrogen, sau gaz de apă, sau oxid de carbon (v. tabela 58):

Tabela 58. Limitele de explozie ale unor amestecuri de gaze şi aer

Compuşi	Limite de explozie % vol., în aer	
	inferioară	superioară
Hidrogen	4,1	74,2
Oxid de carbon	12,5	74,2
Metan	5,3	15,4
Gaz de apă	12,4	66,8

Temperatura de autoaprindere a hidrogenului în amestec cu aerul este de 580—590°C, depinzînd însă esenţial de prezenţa eventuală a unor catalizatori.

BIBLIOGRAFIE

1. А. А. Агрошкин, Химическая технология угля, Москва, Углетехиздат, 1954.

2. Barbu I., Cocs, gudroane, gaze, Bucureşti, Editura Tehnică, 1955.

3. Beck I., Le goudron de houille et ses derivés, Paris, Presses Universitaires de France, 1950.

Scanned with OKEN Scanner

4. Blum I., Distilarea cărbunilor, Bucureşti, I.R.E., 1946.

5. И. М. Гойрах, Н. Б. Линягин, Химия и технология некуственного жидкого Топлива, Москва, гостоптехиздат, 1950.

6. А. З. Гомелски, Апаратчики коксохимических производств, Москва, металлургиздат, 1953.

7. Lowry H. H., The Chemistry of coal utilization, New-York, John Wiley & Sons, Inc., 1947.

8. Neniţescu C. D., Tratat elementar de chimie organică, Bucureşti, Editura Tehnică, 1956.

9. Nouvion F. de, Les méthodes actuelles de l'industrie des carburants de synthèse, Paris, Albin Michel, 1948.

10. Obreadcikov K., Tehnologia petrolului, Bucureşti, Editura Min. Ind. Petrolului şi Ind. Cărbunelui, 1952.

11. Raymond E. Kirk, Donald F. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, New-York, The Interscience Encyclopedia, 1951.

12. М. Д. Тиличев, Химия крекинга, Москва, гостоптехиздат, 1941.

13. Ullman F., Enzyklopedie der technischen Chemie, Berlin-Wien, Urban & Schwarzenberg, 1928—1932.

14. Vîntu V., Elemente de tehnologie chimică organică, Bucureşti, Editura Tehnică, 1954.

15. Volfkovici S. I., Egorov A. P., Epştein D. A., Tehnologia chimică generală, vol. I (traducere din limba rusă) Bucureşti, Editura Tehnică, 1955.

16. Bangham D. A., Progress in coal science, London, Butterworths Scientific, Publications, 1950.

17. Djeniss, Reiter, Ind. Eng. Chemistry, Feb., 1932.

18. Gordon K., J. Inst. Fuel., 9, 69—84, 1935.

19. Hurst J., The chemical age., Sept. 1955, vol. LXXIII, nr. 1889.

20. И. Л. Липлавк, Журнал прикладной химии, том XXVI № 2.

21. Lowry H. H., Landau H. G., Naugle L. L., Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., 149, 297—330 (1942).

22. Г. М. Макх, Журнал прикладной химии, № 12, 1939, стр 457—67.

23. Nevitt H. G., Ing. Eng. Chem. Anal Ed. 9, 119—122 (1937).

24. Parry V. F., U.S. Bur. Mines, Rept. Investigations, 3482 (1940), 37.

25. Saunders S. W., Smith F. F., Gas World, 98, nr. 2539, 40—43, 1933.

26. Storch H. H., Fischer C. H., Hawk C. O., Eisner A., U. S. Bur Mines, Tech. Paper 654 (1943), 49.

27. Thau A., Brennstoffschwellung, Halle/Saale, 1949—1950.

28. М. Д. Тиличев, Журнал прикладной, № 1, том III, 1939, стр 105.

29. Tweedy S., Gas World, 94, nr. 2427, Coking Sect., 15—18, 1931.

30. Varga I., Makray I., Brennstoff Chemie, 17, 81—83 (1936).

31. Thorpe's dictionary of applied chemistry, London, New-York, Longmans, Green 86, 1945—1954.

inv. 185914

Scanned with OKEN Scanner

Tehnoredactor : Horovitz S.
Corector responsabil : Țiulescu C.

Dat la cules 04.05.1957. Bun de tipar 12.09.1957. Hîrtie velină biblie de 52 g. m², 61×86/16. Coli editoriale 58,38. Coli de tipar 49,75. Planșe tipo 3, 02642/56. Comanda T. 2527. A. 0121/57. Indicele de clasificare pentru bibliotecile mari 662.69+662.76. Indicele de clasificare pentru bibliotecile mici 662

Tiparul executat sub com. nr. 275 la Combinatul Poligrafic Casa Scînteii „I. V. STALIN", București — R.P.R.

Scanned with OKEN Scanner